MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

F. SCHNEIDER
NEW YORK

M. K. ZACHERL
WIEN

BAND XXXIV, ZWEITES HEFT
MIT 22 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 1. APRIL 1949

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1949

Mikrochem.

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Diese Hefte werden zu Bänden von 20—25 Bogen vereinigt. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

In der Regel können Originalarbeiten (in deutscher, englischer oder französischer Sprache) nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen.

Die für die Zeitschrift bestimmten Manuskripte sind zu senden

an die Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta" (Springer-Verlag), Wien I, Mölkerbastei 5.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten von ihren Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls rechtzeitig bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen angemessene Entschädigung geliefert.

Die Manuskripte sollen in klarer Ausdrucksweise und unter Hinweglassung jedes überflüssigen Ballastes abgefaßt sein. Von Abbildungen ist sehr sparsamer Gebrauch zu machen, da sie die Drucklegung der Beiträge verzögern und auch den Preis der Zeitschrift verteuern. Die Vorlagen für Abbildungen sind auf besonderen Blättern erwünscht und können entweder in Reinzeichnungen (Beschriftung nur in Bleistift ausführen) oder in klaren verständlichen Handskizzen bestehen. Die Beschriftung und nötigenfalls die Reinzeichnung nimmt der Verlag vor.

Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5

Fernsprecher: U 26-5-60 Serie — Telegrammadresse Springerbuch Wien

XXXIV. Band — Inhaltsverzeichnis — 2. Heft

Seite

Scherbaum, Otto. Neue Beobachtungen über den Anwendungsbereich einer einfachen Mikromethode zur Dichtebestimmung von Flüssigkeiten 123

Niederl, J. B., D. R. Kasanof, G. K. Kisch and D. Subba Rao. Molecular Weight Determination by Isothermic Microdistillation 132

Brandstätter, Maria. Zur orientierten Verwachsung von organischen Verbindungen 142

Kirsten, W. Über die Titration von Chlor und Brom mit Mercuriion bei der Halogenbestimmung nach Grote-Krekeler 149

Kirsten, W. Fehlerquellen bei der Sauerstoffbestimmung nach Schütze-Unterzaucher 151

Benedetti-Pichler, A. A. The Precision of Weighings 153

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Aus dem Pflanzenphysiologischen Institut der Universität Wien.

Neue Beobachtungen über den Anwendungsbereich einer einfachen Mikromethode zur Dichtebestimmung von Flüssigkeiten.

Von

Otto Scherbaum.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. August 1948.)

Ausgangspunkt meiner Untersuchungen waren Mitteilungen von *Gicklhorn* und *Nistler*[1] über das Ausfließen einer Flüssigkeit von bestimmtem spezifischem Gewicht aus einer Kapillare in eine Lösung von kleinerer Dichte. Diese Umschichtung ist mit freiem Auge leicht zu verfolgen und in einer denkbar einfachen Versuchsanordnung von *Gicklhorn* und *Schober*[2] seinerzeit messend beobachtet worden. Auf Anregung *Gicklhorns* hat vor kurzem *Cap* die theoretische Grundlage des Ausfließens im Hinblick auf die Frage studiert, ob damit eine Möglichkeit besteht, außer einer bequemen Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer Lösung auch wenigstens in erster Näherung die Viskositätsverhältnisse mit zu erfassen. *Cap* hat eine einfache Formel abgeleitet,[3] dabei für seine Überlegungen bestimmte Voraussetzungen angenommen und in den ersten Berechnungen eine ziemlich befriedigende Übereinstimmung mit den früheren Messungen erzielt, die *Gicklhorn* in einer seiner zusammenfassenden Arbeiten vorgelegt hatte.[4]

Meine Aufgabe bestand nun darin, durch erneute genauere Messungen die Voraussetzungen und Berechnungen von *Cap* zu prüfen und die Reichweite einschließlich der Fehlergrenzen dieser einfachen Mikromethode zu bestimmen. Die Methode selbst war in der ersten Fassung nur zu ersten, orientierenden Beobachtungen herangezogen worden, vor allem zur Bestimmung der Dichte (spezifisches Gewicht) verschiedener Körpersäfte, wobei natürlich die Bedürfnisse des Biologen im Vordergrund standen. Im nachfolgenden lege ich nun die Ergebnisse meiner Beobachtungen in knapper Zusammenfassung vor und nehme dazu vorweg, daß direkte Messungen einerseits die Brauchbarkeit der

Formel nach *Cap* bewiesen haben, andererseits aber auch den Geltungsbereich ihrer Anwendung nun genauer abgrenzen lassen.

Die von *Gicklhorn* und *Nistler* vorgeschlagene Mikromethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von irgendwelchen Lösungen besteht im Prinzip darin, daß man zwei Lösungen verschiedener Dichte überlagert und das Verhalten der Grenzschichte beobachtet. Wird die eine Lösung L_1 vom spezifischen Gewicht s_1 zur Überschichtung mit einer Lösung L_2 vom spezifischen Gewicht s_2 gebracht, dann ist das Verhalten leicht vorauszusehen. Ist $s_1 > s_2$, dann kommt es zu einer Verlagerung der Trennungsschicht, die aber stabil bleibt, wenn $s_1 < s_2$ oder praktisch nahezu gleich ist. Diese Umschichtung haben *Gicklhorn* und *Nistler* in ihren ersten Versuchen in einer Mikrokammer durchgeführt, die durch einen feinen Schieber in zwei Abschnitte zwecks Überschichtung der Lösungen unterteilt war.

In späteren Versuchen, wieder im Dienste biologischer Fragestellung, wurden Kapillaren von geeignetem Durchmesser verwendet, ein Verfahren, das unabhängig von *Gicklhorn* und *Nistler* auch *Collander*[5] angewendet hat. Bei diesen Versuchen benützten die genannten Autoren verschiedene Kapillaren mit gleichem innerem Durchmesser, wobei sie das Verhalten der zu prüfenden, auf mehrere Kapillaren verteilten Lösung gegenüber Vergleichslösungen von bekanntem spezifischem Gewicht beobachteten. Zuletzt hat *Gicklhorn* nur eine Kapillare benützt, an der zwischen zwei willkürlich festgelegten Marken von genau meßbarem Abstande die Zeit der Überschichtung (des wirbelfreien laminaren Strömens) gemessen wurde. Der große Vorteil dieser Versuchsanordnung besteht offensichtlich darin, daß die Geschwindigkeit der Umschichtung als eine Funktion der Differenz der spezifischen Gewichte zwischen der zu prüfenden und einer Vergleichslösung schon sehr schnell zeigt, von welcher Größenordnung das spezifische Gewicht der fraglichen Lösung sein muß, wenn man die Zeit der Umschichtung an einer Vergleichskurve schätzt, die man mit derselben Kapillare durch Ausfließen von Lösungen mit bekanntem spezifischem Gewicht gegen eine konstante Grundlösung aufgenommen hat.

Die praktische Durchführung solcher Versuche gestaltet sich sehr einfach und ist in Abb. 1 schematisch wiedergegeben. Die Kapillare *Kp* ist in der Klemme eines Stativs festgehalten und durch eine dünne Schlauchverbindung S_1 mit einem geeignet großen Glasrohr *Gr* verbunden, das selbst durch ein Schlauchstück S_2 mit Quetschhahn *Qu* abgeschlossen ist. Dadurch wird ermöglicht, daß man die zu prüfende Lösung leicht anheben und ausblasen kann bzw. die Kapillare durch Waschen mit destilliertem Wasser dauernd sauber erhält. Die Grundlösung *G* befindet sich ebenso wie die zu prüfende Lösung *K* in einem kleinen weithalsigen Gefäß, das jedenfalls einen ebenen Meniskus bildet, auf den durch Heben

des Tubus eines Mikroskops mit Zahn und Trieb die eben abgeschliffene Kapillare ohne Eintauchen aufgesetzt werden kann. In einer zweiten Klemme K_2 des Stativs ist ein Glasstreifen mit den beiden Marken von passendem Abstand (der Einfachheit halber 1 cm) festgehalten. Das Ausfließen der Lösung aus der Kapillare gegen die Grundlösung ist wegen der verschiedenen Lichtbrechung ohne weiteres zu verfolgen bzw. durch Zusatz eines Farbstoffes, der das spezifische Gewicht erst in einer praktisch zu vernachlässigenden Größenordnung beeinflussen würde, ohne Schwierigkeit zu erkennen und die Zeiten der Fließgeschwindigkeit zwischen den beiden Marken sind mit einer Stoppuhr leicht feststellbar. Diese einfache Apparatur kann natürlich jederzeit improvisiert werden mit Hilfsmitteln, die fallweise bereitstehen.

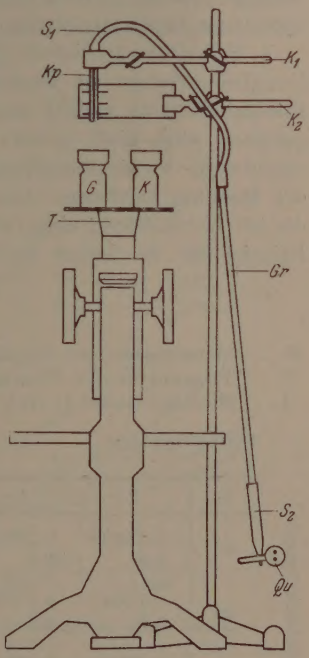

Abb. 1. Versuchsanordnung. T... Tisch, G, K... Schälchen für Grund- und Kapillarlösungen, S_1, S_2... Schlauch, Qu... Quetschhahn, K_1, K_2... Klemme, Gr... Glasrohr.

Als Grundlösung bzw. Vergleichslösung habe ich ebenso wie *Gicklhorn* und *Nistler* Lösungen von Rohrzucker gewählt, der klare Vorteile bietet: Jederzeit erreichbar, die Werte der Dichten längst genau bestimmt (vgl. Tabellen nach *Plato* in *Landolt-Börnstein*), ohne chemische Einwirkung (namentlich auf biologisch wichtige Stoffe), gut faßbare Dichteänderungen von relativ enge beieinanderliegenden Konzentrationen. Der Nachteil der leichten Verpilzung und geringen Haltbarkeit namentlich bei höheren Temperaturen ist leicht dadurch auszugleichen, daß man sich entweder hochkonzentrierte Lösungen bereitstellt (zwecks gewünschter Verdünnung) oder in zugeschmolzenen Glasröhrchen bereits abgewogene Mengen zur Herstellung von Lösungen bestimmter Konzentrationen vorrätig hält.

Auf Grund meiner Erfahrung mache ich auf folgendes aufmerksam:

1. Der Durchmesser der Kapillare (ein Thermometerrohr) ist am günstigsten mit etwa 1 bis 1,2 mm zu wählen. Engere oder weitere Kapillaren sind weniger günstig, weil damit extreme Fließgeschwindigkeiten nur schwer ausreichend genau festzustellen sind.

2. Auf Temperaturausgleich der beiden Lösungen ist ausdrücklich zu achten, da sowohl das spezifische Gewicht als auch die Viskosität einer Lösung temperaturabhängig sind.

3. Auf Sauberkeit der Meßkapillare ist besonderes Gewicht zu legen, namentlich bei Serienversuchen. Diese Forderung wird um so begreiflicher, als ja die zu prüfende Kapillarlösung nur in sehr kleinen Mengen verwendet wird, daher jede Verunreinigung einen beträchtlichen Fehler bedingen würde. Jedes Prüfen mit einer neuen Flüssigkeitssäule darf daher erst in der trockenen Kapillare erfolgen.

4. Selbstverständlich ist jedes tiefere Eintauchen in die Grundlösung (Vergleichslösung) zu vermeiden, da in der Kapillare die Höhe der Flüssigkeitssäule, welche nur durch die Kraft der Oberflächenspannung gehalten wird, nicht gestört werden soll. Unter Beachtung dieser bescheidenen Vorsichtsmaßregeln können keinerlei Schwierigkeiten bei der Messung auftreten. Aus meinen umfassenden Versuchsprotokollen, die ich im einzelnen nicht wiedergebe, wähle ich zunächst ein typisches Beispiel aus, das keiner weiteren Erklärung bedarf.

Tabelle 1.

D ... Durchmesser der Kapillare (0,1 cm).
T ... Temperatur der Flüssigkeiten und der umgebenden Luft (10° C).
l ... Markenabstand (1 cm).

Grundlösungen →

Kapillarlösungen ↓

%	0	1	5	10	20	30
50	0,23408 **9,0**	0,23017 **10,2**	0,21422 **11,9**	0,19321 **14,3**	0,15029 **21,7**	0,10368 **32,4**
40	0,18047 **5,0**	0,17655 **6,2**	0,16060 **6,8**	0,13959 **8,5**	0,09667 **15,3**	0,05006 **33,2**
30	0,13041 **4,5**	0,12649 **5,4**	0,11054 **6,2**	0,08953 **7,8**	0,04661 **20,7**	
20	0,08380 **4,9**	0,07988 **5,9**	0,06393 **7,7**	0,04292 **12,6**		
10	0,04088 **8,7**	0,03696 **10,8**	0,02101 **22,9**			
5	0,01987 **20,7**	0,01595 **28,2**				

% der Kapillarlösung in der Tabelle als erste Kolonne links.
% der Grundlösung im Kopf der Tabelle.

Die Ziffern der oberen Reihe jeder Rubrik bedeuten die Differenz der spezifischen Gewichte zwischen den beiden Lösungen, die daruterstehenden Zahlen in Fettdruck die mit der Stoppuhr gemessenen Fließzeiten (in sec) der ausströmenden Kapillarlösung.

Abb. 2 zeigt die in Tabelle 1 gefundenen Werte in besonderer Anschaulichkeit in Kurvenform, wobei sofort in die Augen fällt, daß jede Kurve von einem bestimmten Grenzwert ab nicht asymptotisch zur X-Achse verläuft, sondern sich wieder erhebt. Schon daraus ist ersichtlich, daß diese Methode der Messung und Berechnung unter Zugrundelegung der Formel von *Cap** innerhalb gewisser Grenzen sehr brauchbare Ergebnisse liefert, daß aber bei höheren Konzentrationen Diskre-

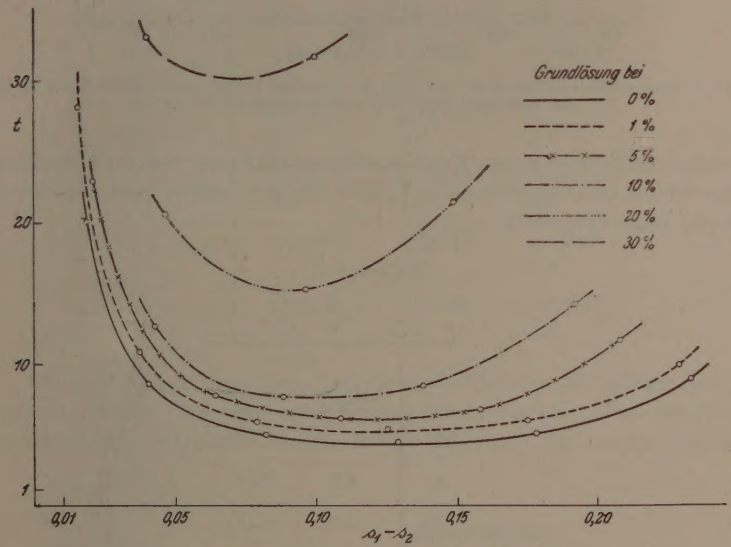

Abb. 2. t... Steigdauer von G in sek., $s_1 — s_2$... Dichtedifferenz von G und K.

panzen zwischen den gemessenen und berechneten Werten klar hervortreten. Für ein konkretes Beispiel ist der Unterschied eigens kurvenmäßig festgehalten (vgl. Abb. 3). Die Überhöhung dieser Kurve ist absichtlich etwas übertrieben, um vor allem den Wendepunkt der Meßkurve gegenüber dem theoretisch gradlinigen Verlauf der berechneten Werte hervortreten zu lassen. In dieser Kurve ist auf der Ordinate die Fließzeit angegeben, auf der Abszisse die Differenz der beiden spezifischen Gewichte. Man beachte in dieser Kurve, daß diese Unterschiede aber

* $t = \frac{4\,\eta_2 \cdot l}{(s_1 - s_2)\,g \cdot a^2}$.

t ... Steigdauer von G (Passagezeit).
l ... Markenabstand.
η_2 ... Viskosität der Grundlösung.
$(s_1 — s_2)$ ... Dichtedifferenz von Grund- und Kapillarlösung.
a ... Kapillarradius.

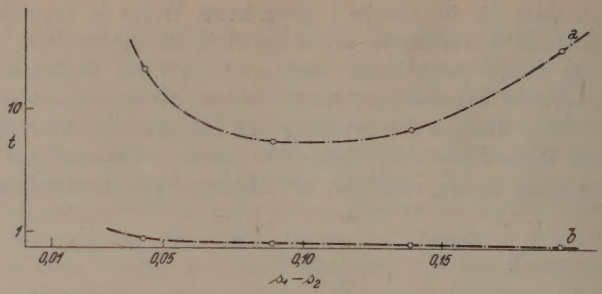

Abb. 3. Experimentell gefundene (*a*) und nach der *Cap*schen Formel errechnete (*b*) Werte (in Sek.) der Steigdauer einer 10% Rohrzuckerlösung bei 10° C.

erst bei relativ sehr hohen Konzentrationen auftreten, was noch deutlicher eine kleine zusammenfassende Tabelle der gefundenen und berechneten Werte zeigt (Tabelle 2).

Tabelle 2.

G →

K ↓

%	10%	
	gefunden	errechnet
50	14,3	0,145
40	8,5	0,201
30	7,5	0,314
20	12,6	0,665

Im Hinblick auf die Abhängigkeit der Fließzeiten von der Temperatur habe ich eine große Anzahl von Messungen ausgeführt, wobei ich absichtlich beträchtliche Temperaturunterschiede wählte, um das Ausmaß des von vorneherein vermuteten Temperatureinflusses abzugrenzen. Die Tabelle 3 faßt einige Beobachtungen übersichtlich zusammen, die Abb. 4 gibt das anschauliche Bild derselben Werte. Man sieht daraus, daß ein Temperatureinfluß zweifellos besteht, daß jedoch er allein die Diskrepanz der berechneten und beobachteten Werte bei Messungen mit höheren Konzentrationen nicht erklären könnte.

Ich bemerke dazu ausdrücklich (wie schon erwähnt), daß meine Beobachtungen zunächst nur darauf abzielten, die Reichweite und die Grenzen der Auswertbarkeit dieser einfachen Mikromethode unter Zugrundelegung der Formel nach *Cap* zu prüfen. Die direkten Beobachtungen haben somit ergeben, daß außer der Temperatur noch ein

Faktor oder deren mehrere zu berücksichtigen sind, wenn die Grenzen dieser Methode weiter hinausgeschoben werden sollen.

Tabelle 3.

Kapillarlösungen (in %)	Grundlösung 0% bei		
	10° C	25° C	30° C
50	0,23408 9,0	0,23025 6,0	0,22928 5,5
40	0,18047 5,0	0,17938 3,9	0,17647 3,4
30	0,13041 4,5	0,12810 3,5	0,12757 3,0
20	0,08380 4,9	0,08233 4,3	0,08200 4,0
10	0,04088 8,7	0,03972 7,7	0,03963 7,4
5	0,01987 20,7	0,01954 17,7	0,01951 16,6

Ich muß darauf hinweisen, daß diese Methode für biologische Zwecke gedacht ist und ihre sehr befriedigende Brauchbarkeit durch die ersten orientierenden Versuche bereits festgestellt ist. Es kommt wenigen

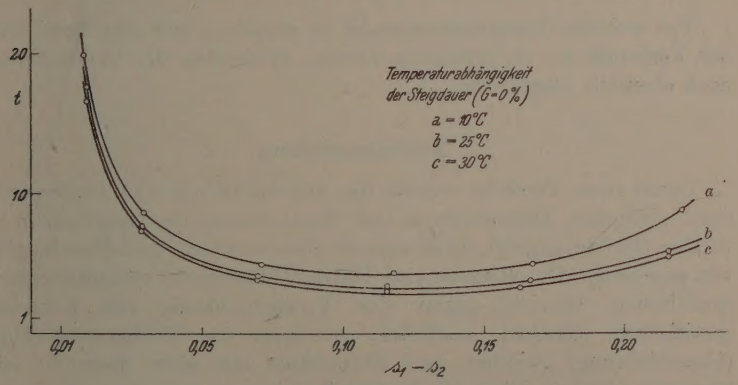

Abb. 4.

Biologen, Physikern und Biochemikern zum Bewußtsein, daß der weitaus größte Teil der bisher vorliegenden Angaben über Dichte bzw. spezifisches Gewicht von Zell- und Gewebssäften, ganzen Zellen und Geweben, Zellbestandteilen usw. entweder mit sehr rohen und unzulänglichen Verfahren

bestimmt wurde oder mit Methoden, die unter biologischen Verhältnissen keine Anwendung finden können. Die Feststellung der Fließgeschwindigkeit von Körperflüssigkeiten aus Kapillaren hat z. B. *Gicklhorn* ermöglicht, die Veränderung der Leibeshöhlenflüssigkeit von der Raupe über das Puppenstadium bis zum fertigen Schmetterling zu verfolgen. Es ist doch klar und von vorneherein zu erwarten, daß die verschiedenen chemischen Umsetzungen und stofflichen Veränderungen während der Entwicklung z. B. der Insekten, sich auch in Veränderungen des spezifischen Gewichtes von Körperflüssigkeiten ausdrücken müssen. Es ist nur ein Vorurteil, wenn man die Dichte als „auch eine" der Naturkonstanten für weniger aufschlußreich hält. Der Fall liegt ganz ähnlich wie bei der Bestimmung der elektrischen Charakteristik durch Strom- und Ladungsmessungen, die uns zeigen, *daß* irgendeine Veränderung erfolgte, ohne aber Aussagen darüber zu gestatten, *was* eigentlich geschah. Wenn die Methode der Dichtebestimmung genügend fein ist — wie unser Mikroverfahren —, so gibt sie zumindest einen ersten Hinweis auf biologisch beachtenswerte Veränderungen, die sonst vielleicht ganz übersehen würden oder erst als Ergebnis einer viel mühsameren und zeitraubenderen chemischen Analyse auffallen könnten. Eine Methode, die so schnell und einfach und mit solchem Bereich der Anwendung einer Bestimmung des spezifischen Gewichtes auf die vierte Dezimale genau mit ausreichender Schätzung der fünften Dezimale gestattet, verdient sicherlich die Aufmerksamkeit der Mikrochemiker. In praktischen Übungen des Unterrichtsbetriebes sollte diese Methode eingeführt werden.

Von weiteren Untersuchungen ist zu erwarten, daß eine Bestimmung der *Viskosität* der zu prüfenden Lösung wenigstens der Größenordnung nach ebenfalls möglich ist.

Zusammenfassung.

Durch neue Versuche werden die Anwendbarkeit und Fehlergrenzen einer einfachen Mikromethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes (Dichte) geprüft. Läßt man aus einer senkrecht gestellten Kapillare von gegebenem Durchmesser eine Lösung (Flüssigkeit) von unbekanntem spezifischem Gewicht gegen eine Vergleichslösung von bekanntem spezifischem Gewicht ausfließen, so kann die Fließgeschwindigkeit (Umschichtung) zwischen zwei Fixpunkten mit einer Stoppuhr leicht bestimmt werden. Diese Fließgeschwindigkeit ist von dem Unterschied der spezifischen Gewichte auffallend abhängig und kann somit zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer Flüssigkeit (Lösung) benützt werden. Nach einer von *Cap* abgeleiteten Formel läßt sich die fragliche Dichte der einen Flüssigkeit leicht berechnen oder kann an Hand einer Eichkurve unmittelbar abgelesen werden. Die Beobachtung zeigt, daß

die Reichweite der Anwendbarkeit dieser einfachen Mikromethode in erster Linie von der Temperatur abhängt und einwandfreie Ergebnisse nur innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches zu gewinnen sind, der aber namentlich für biologische Untersuchung oder zur ersten Orientierung vollkommen ausreicht. Die vermutete Möglichkeit, mit dieser Methode eine einfache Viskositätsmessung oder -berechnung von annehmbarer Genauigkeit durchzuführen, konnte bisher nicht realisiert werden.

Literatur.

[1] Vgl. Mikrochem. **11**, 390 (1931); Protoplasma **7**, 323 (1929).
[2] Mikrochem. **22**, 1 (1937).
[3] Mikrochem. **33**, 195 (1947),
[4] Mikrochem. **11**, 369 (1932); **22**, 6 (1937).
[5] Protoplasma **8**, 440 (1929).

New York University, Graduate School, New York, N. Y.

Molecular Weight Determination by Isothermic Microdistillation.

By

J. B. Niederl, D. R. Kasanof, G. K. Kisch and **D. Subba Rao.**

With 5 Figures.

(Received September 25, 1948.)

Several macro,[18, 22, 23] semi-micro[3, 4] and micro[1, 2, 5–17, 19–21] methods are known which permit the determination of molecular weights by isothermic distillation. All of these methods employ the basic principle of *Raoults* Law that the vapor tension of the solvent is a function of the molar concentration of the solution. Application of this type of molecular weight determination to high molecular weight substances (rubber, etc.) has been found feasible by *H. R. Gronich.*[7] One per cent solutions of "Vistanex" in petroleum ether and in carbon disulfide were paired against 0,05% and 1,5% solutions, and the meniscuses moved in the right direction. *M. Tishler* and coworkers[24] have demonstrated the superiority of the isothermic principle over the classical solution methods.

In the *Barger*[1] "single capillary" method and several of its modifications[5, 17] drops of standard and unknown are drawn one after the other into a capillary tube, so that a small air space separates the adjacent drops. The principal drawbacks of this method lie in the contamination of one solution by the other as the two are drawn successively into the capillary, the small magnitude of the volume changes, and the tendency of the two solutions to mix.

In the "parallel twin capillary" method previously reported[11, 14] the danger of mixing the solutions is eliminated by using two separate capillaries for standard and unknown. These are placed parallel to one another in a desicator tube which is then evacuated, sealed, and mounted on a microscope slide provided with reference cross-rules. This

method has now been improved[9, 10, 12] by reducing the time necessary for interpretable results to two or three days instead of as many weeks. This has been accomplished by reducing the height of empty capillary above the meniscus and by placing the solution capillaries "opposite", instead of "parallel" as practiced heretofore. Thus, the length of the vapor bridge is shortened to six or eight millimeters, greatly reducing the time of observation, while retaining all other advantages.

Apparatus.

Desiccator Tubes (Fig. 1, B). These are capillaries 7 to 8 cm. long and of about 2,3 mm. in inner diameter. Machine-made commercial glass tubing 3 mm. inner and 5 mm. outer diameter may be substituted.

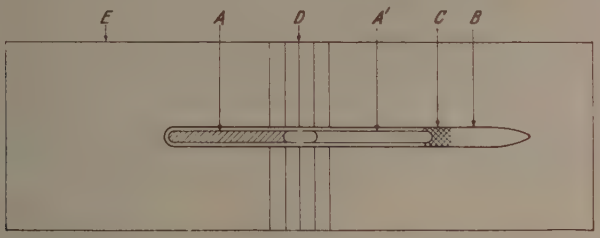

Fig. 1. Opposed Twin Capillaries.

Capillary Ampoules. These are capillaries 8 to 10 cm. long and about 1,5 mm. in inner diameter, or machine-made commercial glass tubing 1,5 mm. inner and 3 mm. outer diameter.

Solution Capillaries (Fig. 1, A and A'). These capillaries are prepared from the capillary ampoules. They are 25 to 30 mm. long and also of about 1,5 mm. in inner diameter. They should be as uniform as possible and fit snugly into the desiccator tube.

Microscope Slide (Fig. 1, E). An ordinary microscope slide, 7,5 × 2,5 cm., having at the center five parallel cross rules about 3 mm. apart (Fig. 1, D) is used. These cross rules may be made by machine, or by hand, using an ordinary diamond glass cutter.

Reagents.

Solvents. Low boiling solvents (b. p. 50 to 80° C.) are preferred. Acetone (b. p. 56,6° C.) has been found most suitable. Since the solvent for the standard and the sample must be the same, a sufficient amount (1 liter) should be available, not only for the preparation of the standard solutions, but also as a solvent reserve.

Standard Solutions. Three standard solutions suffice: 0,15, 0,1 and 0,05 molal. Lower molalities, such as 0,03, 0,01 and 0,005 molal solutions might be successfully employed provided a strength of 1 to 2% is maintained.

First, 100 ml. of a 0,2 molal solution is prepared by dissolving an appropriate and preferably colored substance (azobenzene), accurately weighed on an ordinary analytical balance, in a solvent suitable for both the standard and the test sample (acetone). Exactly one half of this solution is transferred to another 100-ml. volumetric flask, using a 50-ml. volumetric flask for the transfer. The latter flask is rinsed with the diluent and these rinsings are added to the transferred solution, followed by the addition of more solvent to bring the solution up to the 100-ml. mark. This then constitutes the 0,1 molal standard solution. Repeating this procedure, using, however, 25 ml. of the 0,1 molal standard solution and 25 ml. of solvent will produce 50 ml. of the 0,05 molal standard solution. The 0,15 molal standard solution is prepared by mixing equal parts, 25 ml. each, of the 0,2 and the 0,1 molal standard solution.

Sodium Silicate Solution. 40 to 42° Bé., commercial preparation.

Procedure.

Preparation of the Solution of the Unknown. One tenth molal solutions have thus far been found most suitable. From the empirical formula, as calculated from the results of quantitative elementary analysis, the simplest molecular formula is calculated first. Then, in accordance with the result of this calculation, or guided by the suspected molecular weight of the unknown, a 0,1 molal solution of the unknown is prepared, either on a macro (25 ml. solution), semi-micro (10 ml. solution), or micro scale (0,3 to 0,5 ml. solution), depending on the amount of substance available. In the last case, 5 to 8 mg. is weighed in the usual weighing tube and transferred to a glass stoppered tare bottle. This bottle with the substance is then weighed on an ordinary analytical balance to $\pm$ 1 mg. By means of a dropping pipet, between 0,3 and 0,5 ml. of the same solvent as used for the standard solution is added, and the bottle is tightly stoppered and weighed again. The weight of the solvent thus ascertained is divided by the specific gravity of the solvent. If the substance is difficultly soluble, lower molalities (0,05, 0,03 or 0,01 molal) may be employed and matched with standard solutions of corresponding lower molalities.

Preparation of the Capillary Ampoules. Three capillary ampoules are filled up to about 25 mm. with the test solutions (standard, or unknown) through suction by mouth. However, if a sufficient amount

of solution is available (10 ml. or more) the filling operation is best carried out by inserting the open capillary ampoule into the respective solution so that the latter rises to a height of about 25 mm. in the capillary. In either case, the open end is then quickly sealed with a microburner. When cool, the solution is centrifuged into the closed end and the other

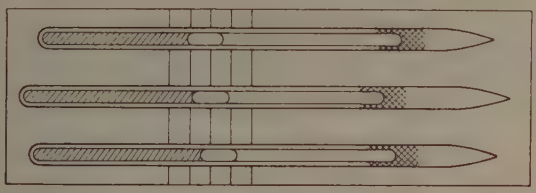

Fig. 2. Mounting of Capillaries.

open end then sealed as before. This produces capillary ampoules of the unknown or standard solutions, to be used as needed.

Preparation of the Solution Capillaries (Fig. 1, A and A'). These are prepared from the capillary ampoules filled and sealed as described above. The selected capillary ampoules are cut 3 or 4 mm. above the meniscus in each case.

Preparation of the Desiccator Tubes (Fig. 1, B). A desiccator tube, into which two matched solution capillaries fit snugly, is first sealed at one end. The solution capillary containing the standard solution (A) is introduced first sealed end down. Then the solution capillary containing the solution of the unknown (A') is introduced next, with its sealed end up. The two capillaries must touch each other mouth to mouth. A small wad of cotton (C) is pushed down into the desiccator tube to hold the two capillaries firmly locked in position. The desiccator tube is then drawn out and sealed with a microburner far enough above the filled capillary so that the heat of the operation does not reach the solution. As a precautionary measure the desiccator tube may be briefly chilled in ice-water before the sealing-off process.

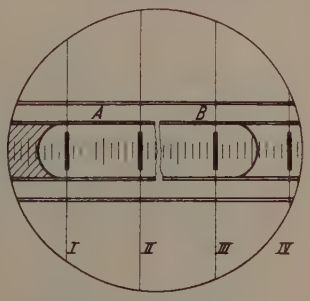

Fig. 3. Observing the Changes.

Mounting of the Desiccator Tubes. After sealing and cooling, the desiccator tube is mounted on a microscope slide as shown in Fig. 2. Three tubes, one containing the higher molal standard solution (top), one the equimolal solutions (center) and one containing the lower molal

standard solution (bottom), are mounted in parallel positions on the same slide. Each desiccator tube can be brought into this position on the slide while under observation through the microscope, so that the

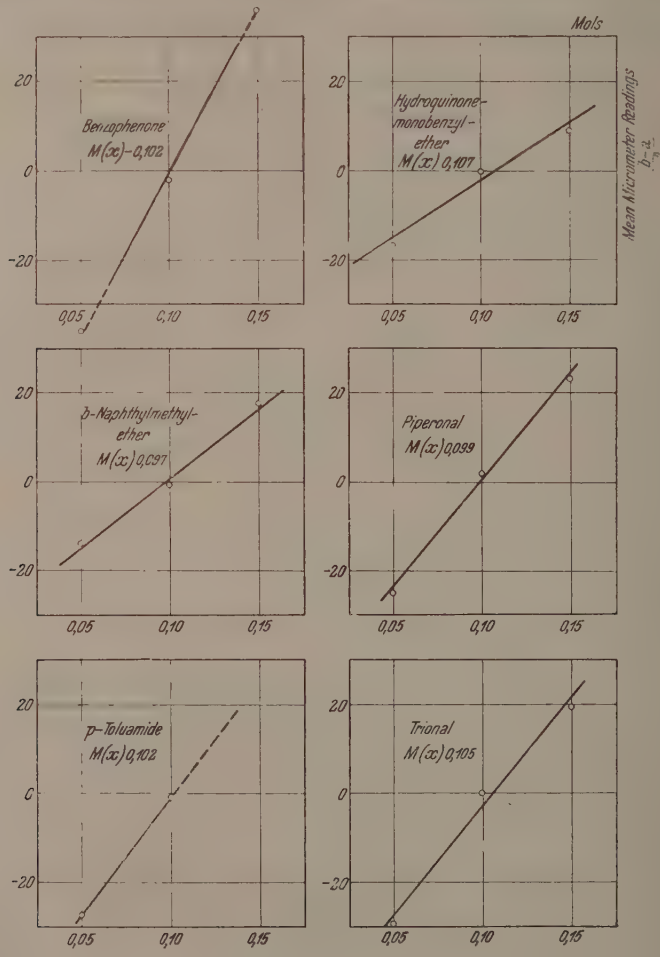

Fig. 4. Acetone for Solvent.

mouth-to-mouth junction of the two capillaries coincides with the reference cross-rule as shown in Figure 1. They may be cemented into position by two drops of silicate of soda solution. Initial readings of meniscus positions of both standard and unknown might be taken as

soon as each desiccator tube is firmly mounted. In case of necessity a single desiccator tube will suffice.[3, 22, 24]

Method of Reading (Fig. 3). This is carried out exactly as previously

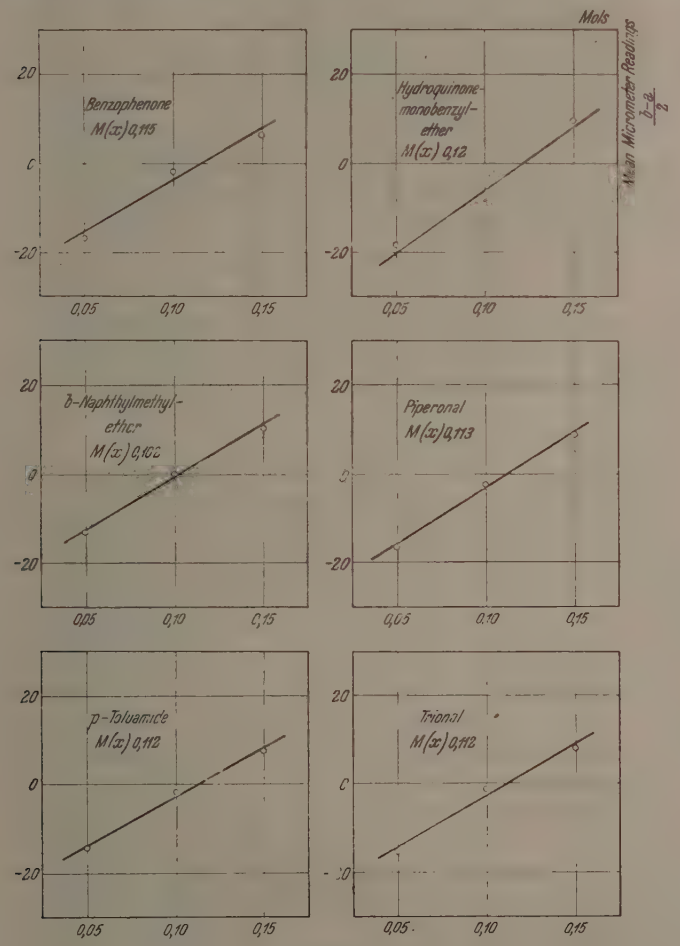

Fig. 5. Ethanol for Solvent.

described for the "parallel twin" capillary method.[13] Either the liquid column or the air column may be measured. The liquid column is defined as the distance in the solution from the apex of the meniscus to the nearest reference line on the slide. Correspondingly, the air column is

Table 1. Changes Observed with Approximately 0,1-molal Solutions of the Test Substances in Acetone.

The figures of the table represent divisions of the eyepiece micrometer scale (1 division = 35,7 μ). The acclimatization time was 24 hours, and the listed changes took place within the next 48 hours.

Test Substances	Displacement of the Menisci in Divisions of the Scale								
	Test Sol.	0,05 M Std.	Corr. Change	Test Sol.	0,10 M Std.	Corr. Change	Test Sol.	0,15 M Std.	Corr. Change
Benzophenone	+ 38	— 34	+ 36	0	— 4	+ 2	— 33	+ 39	— 36
Hydroquinone monobenzyl ether	+ 18	— 15	+ 16,5	0	0	0	— 17	+ 1	— 9
β-Naphthyl methyl ether	+ 17	— 10	+ 13,5	+ 1	0	+ 0,5	— 18	+ 17	17,5
Piperonal	+ 24	— 26	+ 25	— 2	+ 2	— 2	— 24	+ 22	— 23
p-Toluamide	+ 26	— 29	+ 27,5	0	— 2	+ 1		lost	
Trional	+ 35	— 24	+ 29,5	0	0	0	— 17	+ 22	— 19,5

Table 2. Changes Observed with Approximately 0,1-molal Solutions of the Test Substances in 95% Ethyl Alcohol.

The figures of the table represent divisions of the eyepiece micrometer scale (1 division = 35,7 μ). The acclimatization time was 24 hours, and the listed changes took place within the next 5 days.

Test Substances	Displacement of the Menisci in Divisions of the Scale								
	Test Sol.	0,05 M Std.	Corr. Change	Test Sol.	0,10 M Std.	Corr. Change	Test Sol.	0,15 M Std.	Corr. Change
Benzophenone	+ 12	— 22	+ 17	— 6	— 10	+ 2	— 9	+ 3	— 6
Hydroquinone monobenzyl ether	+ 8	— 29	+ 18,5	— 2	— 18	+ 8	— 16	+ 3	— 9,5
β-Naphthyl methyl ether	+ 6	— 19	+ 12,5	— 9	— 9	0	— 16	+ 4	— 10
Piperonal	+ 13	— 19	+ 16	— 5	— 10	+ 2,5	— 15	+ 2	— 8,5
p-Toluamide	+ 12	— 16	+ 14	— 1	— 5	+ 2	— 13	+ 1	— 7
Trional	+ 10	— 21	+ 15,5	0	— 3	+ 1,5	— 14	+ 1	— 7,5

given by the distance from the apex of the meniscus to the nearest reference line outside the liquid. The readings as illustrated in Fig. 3 would be: standard (solution capillary A): air column = — 4 divisions, unknown (solution capillary B): liquid column = + 4 divisions. After an acclimatization period of one day, readings are taken once every 24 hours for two to six days depending on the solvent used. Acetone requires only a 48 hour period of observation. Prolonging the determination beyond this observation time produces changes in the position of the meniscuses of the solutions compared, visible to the naked eye, thus obviating the use of a microscope altogether. Eventually, the capillary containing the stronger solution actually overflows, while the countermatched capillary exhibits a corresponding drain or exhaustion of fluid.

Results.

The manner in which the molality of the unknown solution is derived from the observed changes is similar to that described for the parallel twin capillary method.[13d] Theoretically one might expect that the loss

Table 3. Results Obtained by Graphical Interpolation for 0,100-molal Test Solutions.

Test Substance	Mol. Wt.	Found in Acetone		Found in Ethyl Alcohol	
		Molality	Error	Molality	Error
Benzophenone	182	0,102	+ 0,002	0,115	+ 0,015
Hydroquinone monobenzyl ether	200	0,107	+ 0,007	0,120	+ 0,020
β-Naphthyl methyl ether	158	0,097	— 0,003	0,102	+ 0,002
Piperonal	150	0,099	— 0,001	0,113	+ 0,013
p-Toluamide	135	0,102	+ 0,002	0,112	+ 0,012
Trional	242	0,105	+ 0,005	0,112	+ 0,012
Average of Error			+ 0,002		+ 0,012

Table 4. Results Obtained with 0,030-molal Test Solutions and Acetone for Solvent.

The standard solutions were prepared with azobenzene; 24 hours were allowed for acclimatization, and the changes were observed after 48 more hours.

Test Substance	Mol. Wt.	Molality found	Error
Piperonal	150	0,028	— 0,002
Brucine	466	0,035	+ 0,005
Tri-iodophenol	472	0,029	— 0,001
Tetrabromophenolphthaleine	633	0,029	— 0,001
Tetra-iodo-phenolsulfo-phthaleine	838	0,032	+ 0,002
Average of Error			+ 0,0006

in one tube should be equal to the gain in the other. It has been found that the effect of irregularities may be compensated by a procedure of averageing the observed amounts of gain and loss. The corrected changes listed in Tables 1 and 2 were obtained by subtracting the change observed with the standard solution from that observed with the test (unknown) solution and dividing the difference by two.

These corrected changes were then plotted against the molal strengths of the standard solutions with which they were observed (Figures 4 and 5), and the strength of the test solution was then graphically estimated as the abscissae for zero change. The molalities found in this manner are compared in Table 3 with the known strength (0,100 molal) of the test solutions. Table 4 gives the same comparison for experiments with 0,030-molal test solutions.

Summary.

The previously described "parallel twin capillary" modification of *Barger*'s method for the determination of molecular weight by isothermic microdistillation, has been superceded by the "opposed twin capillary" method described above.

By reducing the actual length of the vapor bridge to a practical minimum of from 6 to 8 mm., and employing suitable solvents, significant readings, ten to twenty times as large as heretofore possible, are obtained in 24 hours and final results within 48 hours. The method requires only 25 cbmm. of solution per trial, involving as little as 0,5 mg. of substance which can be recovered. The apparatus consisting of three capillaries is of utmost simplicity.

Zusammenfassung.

Die seinerzeit beschriebene Modifikation der Methode von *Barger* mit Hilfe von „parallelen Zwillingskapillaren" zur Bestimmung des Molekulargewichtes durch isotherme Mikrodestillation ist durch die vorstehend wiedergegebene Methode mit Hilfe von „gegenübergestellten Zwillingskapillaren" dargestellt.

Durch Verringern der Länge des Dampfraumes auf ein Minimum von 6 bis 8 mm und Verwendung von geeigneten Lösungsmitteln wurden deutliche, 10- bis 20fach größere Änderungen als bisher in 24 Stunden und endgültige Ergebnisse innerhalb 48 Stunden erhalten. Das Verfahren erfordert für einen Versuch nur 25 mm^3 Lösung von 0,5 mg Substanz, die wiedergewonnen werden kann. Der Aufwand an Hilfsmitteln besteht aus drei Kapillaren und ist von äußerster Einfachheit.

Literature Cited.

[1] *G. Barger*, J. chem. Soc. (London), Proceedings **19**, 121 (1903); ibid., Transactions **85**, 286 (1904); Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1754 (1904).

[2] *E. Berl* and *O. Hefter*, Liebigs Ann. Chem. **478**, 235 (1930).
[3] *E. P. Clark*, Semimicro Quantitative Organic Analysis, p. 78. New York, N. Y.: Academic Press. 1943.
[4] *E. P. Clark*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 820 (1941).
[5] *A. Friedrich*, Mikrochem. **6**, 97 (1928).
[6] *A. Friedrich*, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 191. Wien und Leipzig: F. Deuticke. 1933.
[7] *H. E. Gronich*, M. Sc. Thesis, New York University, May, 1941, p. 87.
[8] *S. J. Gutcho*, M. Sc. Thesis, New York University, May, 1941.
[9] *D. R. Kasanof*, M. Sc. Thesis, New York University, May, 1944.
[10] *D. R. Kasanof* and *J. B. Niederl*, New York City meeting, Amer. Chem. Soc., Sept., 1944.
[11] *A. K. Levy*, M. Sc. Thesis, New York University, May, 1940.
[12] *J. B. Niederl* and *D. R. Kasanof*, Cleveland meeting, Amer. Chem. Soc., April, 1944; Science (New York) **100**, 228 (1944); Allied Science J. **1**, 3 (1945).
[13] *J. B. Niederl* and *V. Niederl*, Micromethods of Quantitative Organic Analysis, 2nd Ed. New York, N. Y.: J. Wiley & Sons. 1942. (a) p. 230—238; (b) p. 34; (c) p. 234; (d) p. 236.
[14] *J. B. Niederl* and *A. M. Levy*, Science (New York) **92**, 225 (1940).
[15] *J. B. Niederl* and *R. B. Schmitt*, Bull. Amer. Assoc. Jesuit Scientists **18**, 88 (1940).
[16] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 296. Berlin: J. Springer. 1935.
[17] *K. Rast*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1979 (1921).
[18] *R. A. Robinson* and *D. A. Sinclair*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1830 (1934).
[19] *H. Roth* and *E. G. Daw*, Quantitative Organic Microanalysis of *Fritz Pregl*, p. 244. Philadelphia, Pa.: P. Blakiston's Son and Co. 1937.
[20] *K. Schwarz*, Mh. Chem. **53**, 926 (1929).
[21] *D. Subba Rao*, M. Sc. Thesis, New York University, Sept., 1944.
[22] *R. Signer*, Liebigs Ann. Chem. **478**, 246 (1930).
[23] *J. R. Spiess*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 250 (1933).
[24] *M. Tishler* and coworkers, J. biol. Chemistry **141**, 197 (1941).

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

Zur orientierten Verwachsung von organischen Verbindungen.

Von

Maria Brandstätter.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Oktober 1948.)

Vor kurzem wurde über eine neue Methode[1] zur Erzeugung orientierter Verwachsungen berichtet, wobei als Träger an Stelle gezüchteter Kristalle Kristallfilme Verwendung finden, die zwischen Objektträger und Deckglas aus der Schmelze kristallisiert sind. Auf diese Weise werden fast alle organischen Verbindungen solchen Untersuchungen zugänglich; durch Aufsublimieren oder durch Kristallisieren aufgetropfter Lösungen der Gaststoffe können orientierte Verwachsungen oft auch in Fällen erzielt werden, wo es mit den bisherigen Methoden nicht gelang.

Nach neuesten Arbeiten von *Willems*[2] kann eine orientierte Verwachsung ohne Rücksicht auf die Bindungsart in den verwachsenen Gittern nur dann eintreten, wenn die Bausteine der aufwachsenden Verbindung mit den Bausteinen der Trägerkristalle eine hinreichende chemische Beziehung aufweisen, die von der gleichen Art ist wie sie beim Eingehen einer *Molekülverbindung* besteht, vorausgesetzt, daß die formalgeometrischen Bedingungen erfüllt sind.

Es wurde nun mit Hilfe der neuen Methode versucht, wie weit es ohne Berücksichtigung der außerdem geforderten formalgeometrischen Übereinstimmung gelingt, Substanzen, deren Molekülverbindungsbildung bekannt ist, aufeinander aufwachsen zu lassen. Zu dem Zwecke wurde versucht, von Substanzpaaren, deren Molekülverbindungen in den Tabellen von *Landolt-Börnstein* angegeben sind, orientierte Aufwachsungen zu erhalten; es fand dabei keine besondere Auswahl statt, nur wurden tiefschmelzende und solche Stoffpaare vermieden, von denen erfahrungsgemäß bekannt war, daß ihre Verbindungen schlecht kristallisieren. Es zeigte sich, daß weitaus die Mehrzahl der untersuchten Stoffpaare

orientierte Abscheidungen ergeben, was die Vermutung nahelegt, daß alle organischen Stoffe, die miteinander eine Molekülverbindung einzugehen vermögen, auch miteinander oder wenigstens als Molekülverbindung orientiert verwachsen.

Tabelle 1.

Gast	Wirt	Zusammensetzung der Molekülverbindungen*	Bemerkungen
Acenaphthen	m-Dinitrobenzol	1:1	Sublimation
2,4-Dinitrophenol	Acenaphthen	1:1	Subl. 60°, Tröpfchen, in der Kälte erstarrt
Acenaphthen	Pikrinsäure	1:1	aus Äther MV
Acenaphthen	Styphninsäure	1:1	Subl.
Acenaphthen	α-Trinitrotoluol	1:1	aus Äther MV
Acenaphthen	s-Trinitrobenzol	1:1	aus Äther MV
Acridin	Brenzkatechin	1:1	Subl.
Acridin	Hydrochinon	2:1	Subl.
α-Naphthol	Acridin	1:1, 1:2	Subl.
β-Naphthol	Acridin	3:2, 1:2	Subl.
Acridin	p-Nitrosodimethylanilin	2:3	aus Äther
Resorcin	Acridin	1:2	Subl.
Hydrochinon	m-Aminophenol	1:1	Subl. möglichst tief
β-Naphthol	m-Aminophenol	1:1	Subl.
β-Naphthylamin	m-Aminophenol	1:1	Subl.
p-Phenylendiamin	m-Aminophenol	1:2, 1:1	Subl.
p-Toluidin	m-Aminophenol	1:1	aus Äther
Anthracen	Pikrinsäure	1:1	Subl. 110°
Anthracen	s-Trinitrobenzol	1:1	Subl. MV
Hydrochinon	Benzamid	1:2	Subl.
p-Nitrophenol	Benzamid	1:1	Subl. 80°, Tröpfchen, kalt langsam erstarrt
p-Nitrosodimethylanilin	Benzamid	2:1	aus Äther
Resorcin	Benzamid	1:1	Subl. 50° MV
Salicylsäure	Benzamid	1:2, 1:1	Subl.
Benzoesäure	o-Phenylendiamin	2:1	Subl. 60° MV
p-Phenylendiamin	Benzoesäure	1:1	Subl. 70°
Benzoesäure	Sarkosinanhydrid	2:1	Subl.
Chinon	Brenzkatechin	2:1	Subl. 50°
β-Naphthylamin	Brenzkatechin	1:1	Subl. 70°, ganz kurz auflegen
o-Phenylendiamin	Brenzkatechin	1:1	Subl. 60°, ganz kurz
p-Phenylendiamin	Brenzkatechin	2:3	Subl. 70°, Abb. 2
m-Phenylendiamin	Brenzkatechin	1:1	Subl. 50°
Pikrinsäure	Brenzkatechin	1:1	Subl. 100°
β-Bromnaphthalin	Pikrinsäure	1:1	aus Alkohol

* Nähere Angaben finden sich in den Tabellen von *Landolt-Börnstein*.

Fortsetzung der Tabelle 1.

Gast	Wirt	Zusammensetzung der Molekülverbindungen	Bemerkungen
β-Bromnaphthalin	Styphninsäure	1:1	aus Alkohol
1-Brom-2-Naphthylamin	Pikrinsäure	1:1	Subl.
1-Brom-4-Naphthylamin	1,2,6-Dinitrophenol	1:1	Subl. MV
Carbazol	Pikrinsäure	1:1	Subl. 110°
Carbazol	Sarkosinanhydrid	2:1	Subl. 130°
Carbazol	s-Trinitrobenzol	1:1	Subl.
Carbazol	α-Trinitrotoluol	1:1	aus Alkohol
Chinon	Hydrochinon	1:1	Subl. 45°
Chinon	β-Naphthylamin	1:1	Subl. MV
Chinon	Pyrogallol	3:1	Subl. 50°, Abb. 1
β-Chlornaphthalin	Pikrinsäure	1:1	aus Äther
α-Dinitrophenol	Naphthalin	1:1	Subl.
α-Dinitrophenol	p-Phenylendiamin	3:1	Subl. 60—70°
α-Dinitrophenol	o-Phenylendiamin	1:1	Subl.
Naphthalin	p-Dinitrobenzol	1:1	aus Äther MV Subl. zu stark, tiefe Temperatur nicht orientiert
α-Naphthylamin	p-Dinitrobenzol	1:1	Subl. 70° MV
β-Naphthylamin	p-Dinitrobenzol	1:1	Subl.
p-Phenylendiamin	p-Dinitrobenzol	1:1	Subl.
Fluoren	Pikrylchlorid	1:1	aus Methylalkohol
Fluoren	s-Trinitrobenzol	2:2	aus Methylalkohol, auch Subl.
Fluoren	α-Trinitrotoluol	1:1	Methylalkohol
Hydrochinon	Harnstoff	1:1	Subl. MV
p-Nitrophenol	Harnstoff	1:1	Subl.
m-Nitrophenol	Harnstoff	1:1	aus Äther
Salicylsäure	Harnstoff	1:1	Subl.
Kampfer	Hydrochinon	1:1	Subl.
α-Naphthylamin	Hydrochinon	1:1	Subl. 60° Tropfen, kalt orientiert erstarrt
β-Naphthylamin	Hydrochinon	1:2	Subl. 70°
o-Phenylendiamin	Hydrochinon	2:1	Subl. 70°
m-Phenylendiamin	Hydrochinon	1:1	Subl. 60°
p-Phenylendiamin	Hydrochinon	1:1	Subl. 90°
α-Methylindol	Sarkosinanhydrid	1:1	Subl. Tropfen, erstarrt orientiert
Naphthalin	Pikrinsäure	1:1	aus Alkohol, subl. zu rasch
Naphthalin	s-Trinitrobenzol	1:1	aus Äther
Naphthalin	α-Trinitrotoluol	1:1	Subl.

In Tabelle 1 sind die Stoffpaare angeführt, bei denen orientierte Abscheidungen zu erzielen waren. In der ersten Spalte ist die Gast-

substanz, in der zweiten die Wirtsubstanz und in der dritten Spalte ist angeführt, in welchem Verhältnis die Molekülverbindungen sich bilden. Spalte 4 enthält Angaben, ob die Substanz sublimiert wurde oder aus einer Lösung aufgetragen. In Fällen, wo offensichtlich (meist Färbung) nur die Molekülverbindung orientiert aufwächst, die Kristalle des reinen Gaststoffes dagegen unorientiert bleiben, wurde das durch MV vermerkt. Bei vier Beispielen ist Sublimation in Tröpfchen angegeben, die dann bei längerem Liegen des Präparates bei Zimmertemperatur allmählich erstarren und teilweise Orientierung zeigen. Daß auch die sublimierten Schmelztropfen schon eine scheinbare Orientierung aufweisen können, war an Schmelztropfen von Benzamid auf Pyrogallol zu sehen, die beim Liegen allmählich eine längliche Form annehmen, wohl infolge ganz langsamer Kristallisationsvorgänge in der Kontaktschicht. Überhaupt wurden an Präparaten manchmal noch nachträglich Veränderungen beobachtet. Z. B. wenn man Chinon bei 70 auf Brenzkatechin sublimieren läßt, so bilden sich Körper, die nicht orientiert sind. Legt man das Präparat nun auf ein kaltes Mikroskop, so beobachtet man eine Umwandlung in schön orientierte Blättchen, die sich bei Sublimation bei 50° von vornherein bilden. Bei höherer Temperatur sublimiert die Substanz so rasch, daß die Bildung der Molekülverbindung unterbleibt; geht der Vorgang jedoch langsamer vor sich, so tritt die Reaktion ein und die Kristalle orientieren sich. Etwas Ähnliches war bei Naphthalin auf p-Dinitrobenzol zu beobachten. Aus Ätherlösung kristallisierte, orientierte, grobe Nadelbüschel verschwinden nach einiger Zeit zugunsten orientierter Blättchen. Während es sich im ersten Fall um eine nachträgliche Bildung der Molekülverbindung handelt, dürfte im letzteren eher ein Zerfall stattfinden.

Die Abbildungen zeigen orientierte Verwachsungen, wie sie auf Abreißpräparaten erhalten werden. Abb. 1 zeigt Kristalle von Pyrogallol, die auf einem Objektträger haften, mit größtenteils orientierten Sublimaten von Chinon. Auf Abb. 2 sieht man Sublimate von p-Phenylendiamin auf einem Kristallfilm von Brenzkatechin. Die Kristallflächen des Wirtes sind von Quersprüngen durchzogen, wie sie häufig beim Abkühlen solcher Kristallfilme entstehen. Im oberen Teil des Bildes sind die Sublimate senkrecht dazu orientiert, während im unteren Teil die Gastkristalle ohne Orientierung sich ab geschieden haben.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß manchmal die Herstellung orientierter Verwachsungen nicht ohne Schwierigkeit ist. Bei stark flüchtigen Substanzen ist vor allem die Wahl der Sublimationstemperatur wichtig. Bei zu tiefer Sublimationstemperatur bleibt manchmal Orientierung aus, während bei höheren Temperaturen sich orientierte Kristalle abscheiden. Andererseits ist bei hoher Temperatur der Vorgang oft

so rasch, daß man unbedingt gleich beim Auflegen des Präparates auf den Glasring beobachten muß. Daß dagegen manchmal von vornherein keine Kristalle, sondern Schmelztröpfchen zur Ausbildung gelangen.

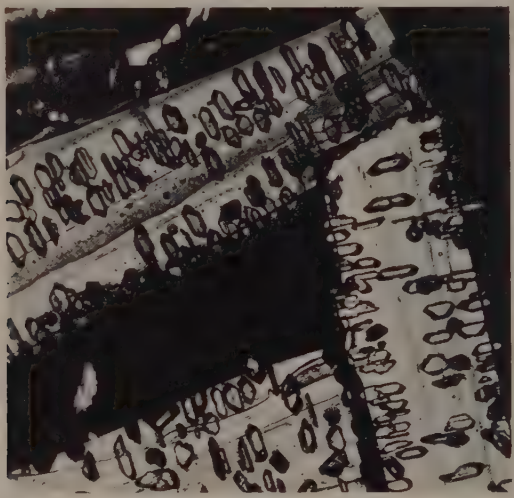

Abb. 1. Abreißpräparat von Pyrogallol mit Sublimaten von Chinon (Vergr. 240 fach, Aufnahme in polar. Licht).*

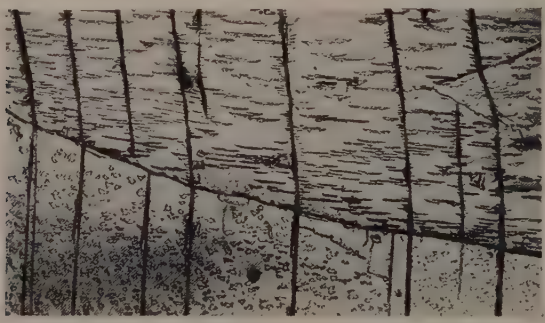

Abb. 2. Abreißpräparat von Brenzkatechin mit Sublimaten von p-Phenylendiamin (Vergr. 120 fach).*

wurde schon erwähnt. Es sollen hier auch Beispiele angeführt werden von Stoffpaaren, bei denen orientierte Verwachsung nicht zu erzielen bzw. nicht eindeutig festzustellen war. So zeigte p-Nitrophenol auf

* Herrn Ing. Lechleithner von der Benesch-Filmgesellschaft danke ich für die photographischen Aufnahmen.

m-Aminophenol (1 : 1), Naphthalin auf m-Dinitrobenzol (1 : 1), α-Naphthylamin auf m-Dinitrobenzol (1 : 1) und m-Phenylendiamin auf Benzoesäure (1 : 1) keine Orientierung. Es gelang auch nicht, von Kampfer (1 : 1), α-Naphthylamin (1 : 2) und p-Toluidin (1 : 1) auf Brenzkatechin orientierte Abscheidung zu erreichen, wohl infolge zu tiefer Schmelztemperatur der Molekülverbindungen. Ebenso verliefen die Versuche, Chinon auf α-Naphthol (1 : 1, 2 : 1), β-Naphthol (1 : 1, 2 : 1) und Resorcin (2 : 1) aufwachsen zu lassen, ergebnislos. Hier kristallisieren die Molekülverbindungen flächenhaft mit fortschreitender Kristallisationsfront, so daß der Nachweis eines orientierten Verwachsens nicht eindeutig ist.

Es ist aber keineswegs ausgeschlossen, daß auch bei den letzten Beispielen unter geeigneten Bedingungen Orientierung zu erreichen ist, wie ja auch bei den in Tabelle 1 angeführten Stoffen einige erst nach mehreren Versuchen orientierte Abscheidung zeigten.

Die Frage, welche Substanzen als Wirt und welche als Gast verwendet werden sollten, wurde meist so gelöst, daß diejenige als Gast aufsublimiert wurde, welche nach den Tabellen von *Kofler*[3] den tieferen Sublimationsbeginn besitzt. Verlief dieser Versuch negativ, so wurden die Rollen getauscht, und wenn auch das nicht zum Ziel führte, mit Lösungsmitteln versucht. Es war nicht häufig, daß eine Substanz sowohl als Wirt als auch als Gast mit dem gleichen Partner orientierte Verwachsungen lieferte; einige von den diesbezüglichen Versuchen verliefen positiv, so gelang z. B. die Umkehrung zwischen Anthracen und Pikrinsäure, Acenaphthen und Pikrinsäure, Benzoesäure und o-Phenylendiamin.

Von *isomorphen* Stoffen werden orientierte Verwachsungen als selbstverständlich angenommen,[4] vor allem wenn es sich um echte Isomorphie handelt. Da von rein organischen Beispielen Versuche in dieser Richtung nicht aufscheinen, wurden solche an mir zugänglichen Stoffen durchgeführt. Von einer namentlichen Aufführung der Beispiele direkter Mischbarkeit nach Typ. I und III (*Roozeboom*) soll Abstand genommen werden, da hier orientierte Abscheidung sicher und selbstverständlich ist. Anders ist es bei beschränkter Mischbarkeit nach Typ. IV und V und bei komplizierten Mischsystemen, da in diesen Fällen das Auftreten von Modifikationen sich bemerkbar machen kann. Wie weit dadurch die orientierte Verwachsung beeinflußt wird, bedarf noch einer näheren Untersuchung. Die bisher durchgeführten Versuche ließen erkennen, daß nicht immer die stabile Form eines Stoffes sowohl als Wirt als auch als Gast die bevorzugte ist.

In Tabelle 2 sind Substanzpaare angeführt, die als beschränkt mischbar bekannt sind und von denen bisher orientierte Verwachsungen dargestellt werden konnten.

Tabelle 2.

Gast	Wirt	Bemerkungen
Acridin*	Anthracen	Subl.
Acridin	Carbazol	Subl.
Acridin	Phenanthren	Subl.
β-Naphthylamin	Anthracen	Subl.
Dibenzyl	Azobenzol	Subl.
p-Bromnitrobenzol	p-Chlornitrobenzol	Subl.
p-Chlorjodbenzol	p-Dichlorbenzol	Subl.
m-Jodnitrobenzol	m-Chlornitrobenzol	Subl. 35°
Dibenzyl	Tolan	Subl.
Dibenzyl	Stilben	Subl.
Fluoren	Phenanthren	Subl.
β-Naphthylamin	Phenanthren	Subl.
Pikrylchlorid	Pikrinsäure	aus Alkohol
Pikrylchlorid	α-Trinitrotoluol	aus Äther
s-Trinitrobenzol	Pikrinsäure	Subl.
Pikrinsäure	Styphninsäure	Subl.
Pikrinsäure	Pikramid	Subl. 110°

* Die Systeme mit Acridin sind nach Literaturangaben lückenlos mischbar, eigene Untersuchungen zeigten aber, daß es sich um Isodimorphie und daraus resultierende beschränkte Mischbarkeit handelt. Darüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Literatur.

[1] *M. Brandstätter*, Mikrochem. **33**, 184 (1947).
[2] *J. Willems*, Naturwiss. **32**, 324 (1944); Z. Naturforsch. **2** b, 89 (1947).
[3] *L.* u. *A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck. 1948.
[4] *A. Neuhaus*, Angew. Chem. **54**, 329 (1941).

Aus dem Institut für Medizinische Chemie der Universität Uppsala.

Über die Titration von Chlor und Brom mit Mercuriion bei der Halogenbestimmung nach Grote-Krekeler.

Von

W. Kirsten.

(Eingelangt am 25. Oktober 1948.)

Eine vom Verfasser beschriebene Titrationsmethode[1] hatte einige Nachteile. Während der Titration werden in der Lösung die Halogenionen durch Acetationen ersetzt, und da die Essigsäure eine schwächere Säure ist als die Halogenwasserstoffsäuren, steigt der p_H-Wert der Lösung während der Titration, was beim Vorhandensein größerer Mengen Halogen einen zu zeitigen und unscharfen Umschlag verursacht. Wenn man einen Tropfen Salpetersäure zusetzt, verschwindet die Farbe wieder — da man den ursprünglichen p_H-Wert wieder erhält — und man kann fertig titrieren. Durch den Zusatz der Salpetersäure steigt aber die Ionenstärke der Lösung, was eine Dissoziation des Quecksilberhalogenides und damit einen unscharfen Umschlagspunkt hervorruft. Der günstige Einfluß der Phosphorsäure als Puffersubstanz scheint darauf zu beruhen, daß die Phosphorsäure in der Alkohollösung mit den Kationen zu wenig dissoziierten Salzen zusammentritt, was die Ionenstärke der Lösung herabsetzt. Der Verfasser hatte bei der Veröffentlichung der Methode diese Zusammenhänge nicht erkannt.

Weiter zeigte es sich, daß entgegen den Angaben des Verfassers die Mercuriacetatlösungen nicht haltbar waren. Auch wenn sie im Dunkeln aufbewahrt wurden, sank der Titer um ungefähr 1% im Monat; Lösungen, die im Sonnenlicht standen, wurden in wenigen Wochen vollständig zersetzt. Die erste Lösung, auf die der Verfasser seine Angaben über die Haltbarkeit gründete, hatte sich zirka 1 Jahr lang konstant gehalten. Der Verfasser hat keine Erklärung für dieses Verhalten finden können.

Aus diesen Gründen wurde die Methode wie folgt abgeändert: An Stelle der Mercuriacetatlösung wird eine Mercurinitratlösung in absolutem

Alkohol verwendet. Das Halogenion wird dann während der Titration durch Nitration ersetzt, was keine Änderung des p_H-Wertes hervorruft. Da die Mercurinitratlösung nur ungefähr 24 Stunden lang unverändert haltbar ist, wird sie täglich wie folgt neu bereitet: Von einer genau gestellten 0,2-n-Mercurinitratlösung in Wasser mit einem Überschuß von 50 ml konz. Salpetersäure pro Liter, die haltbar ist, werden 5 ml mit absolutem Alkohol auf 100 ml verdünnt. Die Lösung braucht nicht gestellt zu werden, sondern man kann sie direkt verwenden (Alkohol auf Halogengehalt prüfen!).

Die Arbeit wurde durch eine Unterstützung der Rockefeller Foundation an Dozent *E. Stenhagen* ermöglicht.

Literatur.

[1] *W. Kirsten*, Eine verbesserte Titrationsmethode für die Chlor- und Brombestimmung nach *Grote* und *Krekeler*. Svensk kem. Tidskr. **57**, 69 (1945).

Aus dem Institut für Medizinische Chemie der Universität Uppsala.

Fehlerquellen bei der Sauerstoffbestimmung nach Schütze-Unterzaucher.

Von

W. Kirsten.

(Eingelangt am 25. Oktober 1948.)

Wir haben in unserem Laboratorium seit mehreren Jahren die Sauerstoffbestimmungsmethode nach *Schütze-Unterzaucher* benutzt. Die Resultate stimmen gut mit den von *Unterzaucher*[1] mitgeteilten überein. Im Gegensatz zu *Unterzaucher* haben wir aber immer Blindwerte erhalten. Auch andere Verfasser[2] geben Blindwerte an. Um die Art des Blindwertes zu untersuchen, wurde ein frisch gefülltes Reaktionsrohr auf 1300° C erhitzt. Ein sehr hoher Blindwert wurde erhalten (dichte Joddämpfe traten aus dem Oxydationsrohr). Der Blindwert änderte sich auch nach mehrstündigem Erhitzen nicht. Wurde die Temperatur gesenkt, so wurde er geringer, aber er stieg bei erhöhter Temperatur wieder und war bei konstanter Temperatur konstant. Um zu sehen, ob die Reduktion des Jodpentoxydes von einem anderen Gase als Kohlenoxyd herrühre, wurde eine Kühltasche mit flüssiger Luft hinter dem Reaktionsrohr eingeschaltet. Der Blindwert änderte sich nicht und in der Kühltasche blieb nichts zurück. — Da nur wenige Gase einen so tiefen Kochpunkt haben, war es wahrscheinlich, daß Kohlenoxyd aus dem Reaktionsrohr kam und den Blindwert verursachte. — Nach mehreren Stunden wurde das Reaktionsrohr abgekühlt und geöffnet. Es zeigte sich da, daß die Kohlenfüllung an der Einströmseite und längs den Quarzwänden von dichten grauen Fäden durchzogen war, die sich nicht mechanisch von den Kohleteilchen trennen ließen. Beim Glühen im Sauerstoffstrom verbrannte alles mit glänzend weißem Licht und ein weißes Kieselsäureskelett blieb übrig. Daraus ging klar hervor, daß der Blindwert von der Flüchtigkeit des Quarzes bei der benützten Temperatur herrührt. Die Quarzdämpfe werden in der Kohlefüllung zu Karborundum reduziert, wobei Kohlenoxyd frei wird.

Ein weiterer Fehler rührt davon her, daß bei der Verkrackung der Substanz sich Kohlenstoff an der Wand des Quarzrohres niederschlägt. Der Kohlenstoff reduziert dort etwas Quarz und das entstehende Kohlenoxyd stört die Analyse. Dieser Fehler macht sich vor allem bei der Analyse destillierender, schwer zersetzlicher Substanzen mit geringem Sauerstoffgehalt (höheren Fettsäuren und Mineralölen) bemerkbar.

Arbeiten sind im Gange, diesen Fehlern abzuhelfen.

Die Arbeit wurde durch eine Unterstützung der Rockefeller Foundation an Dozent *E. Stenhagen* ermöglicht.

Literatur.

[1] *J. Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940).

[2] *V. A. Aluise, R. T. Hall, F. C. Staats* und *W. W. Becker*, Anal. Chem. **19**, 347 (1947).

Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y.

The Precision of Weighings.

By

A. A. Benedetti-Pichler.

(Received January 12, 1949.)

Donald E. Hull[1] reported a significant improvement of the precision of weighings with an Ainsworth, Type FDJ, microchemical balance, which was obtained by raising the temperature of the balance room to skin temperature, 30° C. A rider of 0,5-mg. mass was used in combination with a keyboard mechanism for moving the fractional weights. The humidity was held between 25 to 30 per cent. Raising the temperature of the room from 25° to 30° $\pm$ 0,2° C. was followed by an immediate reduction of the standard deviation of a single weighing to $\pm$ 1 γ., about one-half of its former value. Not only was the precision improved, "but it was also found that the one-minute waiting period formerly needed could now be eliminated. As soon as the balance was closed, the operator could proceed immediately to measuring the swings ... Even the presence of a second person at a distance of, say, three feet, at one side of the balance, which would formerly throw off the rest point by five or ten micrograms in a few minutes, now produced little if any effect".

These observations confirm two of the most significant statements in the recently published comprehensive treatment by *Lindner*[2] of the problem of weighing with microchemical balances. *Lindner*'s survey of the topic has a definite ring of finality. Still, the attainment of high precision in weighing is of such a complexity that a few more factors may be discussed in the hope of making useful suggestions.

Since it has been repeatedly demonstrated[3, 4, 5, 6], that high precision of weighing is readily attainable with good analytical balances, it seems logical to use such balances and microchemical balances in an essentially like manner. Also with analytical balances, it is preferable to calculate the deflection (*Ausschlag*) from three consecutive points of reversal of the swinging pointer; and with microchemical balances, it is advisable to use the reciprocal sensitivity as defined with analytical balances for

the evaluation of the deflection in terms of mass. During the last 15 years, magnetically damped balances have become very common in the United States, and they deserve this popularity for routine weighing in analytical work. It is still maintained, however, that the calculation of the deflection from observation of the swinging pointer is more precise, and perhaps also faster in actual performance, when weighings of high precision are required.

The precision of a weighing is easily determined by repeatedly weighing an object of constant mass and calculating from the data the measure of uncertainty as average deviation (*durchschnittlicher Fehler*), probable error, or standard deviation (*mittlerer Fehler*). The conditions prevailing in the actual practice of weighing must be closely simulated, for it is obvious that the uncertainty is determined by the procedure of weighing and the conditions in the balance room just as well as by the characteristics of the balance.

The knowledge of the uncertainty of a weighing may then be used for the estimation of the uncertainties of calculated differences of mass, calculated percentages or concentrations, etc. by means of two rules:[7, 8, 9]

a) if the result $R = A + B - C +$ etc. is obtained by summation of quantities with the uncertainties α, β, γ, etc., the square of the uncertainty of the sum is given by

$$\varrho^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \text{etc.} \tag{1}$$

b) if the result $R = A\,B/C$ is derived by multiplication and (or) division, the square of the relative uncertainty of the result is given by

$$(\varrho/R)^2 = (\alpha/A)^2 + (\beta/B)^2 + (\gamma/C)^2 + \text{etc.} \tag{2}$$

This appears simple indeed, but there are several obvious factors involved which are easily lost sight of. The following sections will deal with these aspects, and it should be kept in mind that they apply exclusively to the reproducibility or precision of weighings. The accuracy can be guarded by adhering to the procedures established for this purpose.

Goodness of the Estimate of the Standard Deviation of a Weighing.

Brief inspection of Table I, which gives a compilation of the results of repeated determinations of the standard deviation of an analytical balance, will show that duplicate determinations under identical conditions frequently give rather discordant figures. The average deviation of a weighing on this same balance was determined by *Hybbinette*,[10] in January 1941, as equal to $\pm 17\,\gamma$. If the same statistics is calculated from various series of 11 weighings each, the values $\pm 16\,\gamma$ and $\pm 21\,\gamma$ are found for December 1945 and $\pm 18\,\gamma$ and $\pm 11\,\gamma$ for December 1948. Obviously, the question arises, whether or not the precision has remained

essentially constant over the period of time, i. e., whether the observed differences represent either an actual trend or are purely accidental. The answer may well contain a brief outline of the concepts leading to what statisticians call the analysis of variance.

Table I. Statistical Data on Weighings with an Analytical Balance with the Use of the Method of Short Swings.

Load per pan	Sensitivity ± its standard deviation obtained with use of rider	Standard deviation of an observed deflection		Best estimate of the standard deviation
		Without use of rider	Using the rider	
grams	In units of the pointer scale			mg
0	59 ± 0,53	0,87	1,4 1,1	0,019
10	57 ± 1,0	1,0* 1,0	1,1* 1,4*	0,020
50	48 ± 1,0	.	1,7	0,035
100	40 ± 1,2	1,8* 1,6		0,043

All standard deviations are calculated from series of 11 observations.

* The data indicated by asterisks were determined 9 days earlier than the rest.

It was already recognized by *Gauss* that the mean square error or variance σ^2 and the root mean square error or standard deviation σ most efficiently summarize the degree of uncertainty exhibited by a series of data which obey the law of errors.

If one could collect an infinite number of data, it would permit the calculation of the true mean of the series and of the true standard deviation σ or variance σ^2. As a rule, however, the actually gathered data represent only a very small sample out of the large population of data which would be required for the calculation of reliable statistics. Consequently, only estimates of the true mean and of the true standard deviation can be calculated. The estimate s of the true standard deviation σ will be more or less reliable, depending upon the size of the sample taken from the infinite population of data, i. e., depending upon the number of data n.

Whether or not two estimates of variance ${s_1}^2$ and ${s_2}^2$ derived from n_1 and n_2 observations, respectively, differ significantly, could be decided by means of equation (1) and the equation for the variance of an estimate of variance,

$$\sigma^2{}_s = \sigma^2/2\,(n-1). \qquad (3)$$

The variance of the difference of two estimates of variance is given by

$$\sigma^2{}_d = 0{,}5\left(\frac{{\sigma_1}^2}{n_1-1} + \frac{{\sigma_2}^2}{n_2-1}\right). \qquad (4)$$

It will be noticed, however, that these equations require knowledge of the true variance σ^2 in order to permit an exact interpretation along the classical lines of fiducial or confidence-inspiring probability, namely, that 68,26% of the whole population is located between the limits $+\sigma$ and $-\sigma$, 95,44% of it between $+2\sigma$ and -2σ, and 99,74% between $+3\sigma$ and -3σ, etc.

Fortunately, special tests of significance for use with the statistics of small populations have been developed:

1. *Fisher*'s "*z*"-Test. The magnitude of z given by

$$z = 2{,}302\,(\log s_1 - \log s_2) \tag{5}$$

is compared with the numerical values given in *Fisher*'s table[11, 12] of the "5 Per Cent Points of the Distribution of z". If z is larger than the numerical value given as function of $n_1 - 1$ and $n_2 - 1$, then the difference $s_1 - s_2$ is considered significant, for the probability of its accidental occurence is proven to be less than 5%. The numerical value interpolated for $n_1 = n_2 = 11$ is approximately 0,54.

2. The "*F*"-Test. The ratio F is calculated by dividing the larger estimate of variance by the smaller,

$$F = s_1^2/s_2^2, \quad \text{if} \quad s_1 > s_2. \tag{6}$$

The 5% and 1% points of the distribution of F are then found in *Snedecors* table[13] by entering the column $n_1 - 1$ for the n observations from which the larger standard deviation has been calculated and following down to $n_2 - 1$ for the n_2 observations from which s_2 has been derived. For 11 observations each, the 5% and 1% points are given by 2,97 and 4,85, respectively. Again, the difference $s_1 - s_2$ is considered significant, if the calculated ratio F exceeds the value for the 5% point given in the table.

Returning to Table I, one may now arrive at the following conclusions, even when using no other oriterion but that the standard deviation of estimates of standard deviations derived from 11 observations could hardly be less than 0,22 s.

a) The use of the rider has no noticeable effect on the precision of weighings. A rather crudely shaped rider of 10-mg. mass was used along the straight top edge of the beam, and each of the 200 divisions of the rider scale, representing tenths of milligrams, was approximately 0,9 mm. wide. Obviously, there was no difficulty in reproducing the position of the rider within better than $\pm$ 0,1 mm ($< 10\,\gamma$) so that the contribution of the rider to the total uncertainty of a weighing became insignificant.

2. There is a clear indication that the uncertainty of a weighing increases with the load on the balance. Inspection of the right-hand column of the Table shows that this tendency is enhanced by the simultaneous decrease of the sensitivity listed in the second column from the left.

3. Inspection of the complete data, which are not given in the Table, indicates that the uncertainty appears to increase when the deflections are less than 25 units of the pointer scale. Both standard deviations listed as 1,4 in the Table were calculated from repeated observations of such small deflections. At least with this particular balance, short swings seem to have an adverse effect on the precision of weighing.

4. There is no evidence for a change of the precision of the instrument in the course of 8 years. In 1945 and in 1948, 2 series of 11 weighings were obtained simultaneously by determining the deflections with the rider alternately in positions zero and 1 mg. If the data of the simultaneous series are pooled to base the calculation of the average deviations on the observation of 22 deviations, the values of the average deviation of a weighing change to: 1941, $\pm$ 17 γ; 1945, $\pm$ 18,5 γ; and 1948, $\pm$ 15 γ.

Table II. Precision of a Magnetically Damped Microchemical Balance.

The estimates of the standard deviations were calculated from series of 11 observations of the point of rest. The estimates are given in units of the pointer scale, which are approximately equal to micrograms.

Load per pan grams	Estimates of standard deviation		
	Without use of rider: γ	Using the rider γ	
0	2,0	6,1	5,8
5	3,0	4,3	5,6
10	6,6		
15	4,3		

Some of the experiences with a microchemical balance of American origin are summarized in Table II. The balance is magnetically damped, and the point of rest is read by means of a microscope. The rider of 5-mg. mass has the shape of an inverted *U*. The beam of 10-cm length has 11 notches for the positions 0 to 10 mg. of the rider. The following conclusions may be drawn from the data given in the Table.

1. Use of the rider significantly increases the uncertainty of a weighing, and with small loads it appears that the precision is essentially limited by the shortcomings of the rider.

2. The uncertainty of a weighing increases with the load on the balance.

It may be added that while the balance room is not intended for the use of microchemical balances, the temperature happened to remain constant at 25,8° $\pm$ 0,2° C. during the whole period in which the weighings were performed. It was furthermore fortunate that the balance was

not protected from the vibrations in the building. It was accidentally discovered that the standard deviation of a weighing showed a manifold increase when the building was completely deserted on a holiday. The precision observed on workdays could be restored by tapping the top of the table supporting the balance. It seems obvious that removal of the damping device and observation of the swinging pointer should improve the precision of the instrument.

Summarizing, one may state that a reasonable estimate of the standard deviation of a weighing may be obtained without undue effort. Its reliability is approximately indicated by equation (3); its relative standard deviation σ_s/s will be $\pm$ 0,2, if it is derived from 14 observations, and $\pm$ 0,1, if it is calculated from 51 observations. It must be kept in mind, however, that the obtained estimate applies exactly only under the conditions which prevailed during its determination. Variation of the load to the amount of one-fifth of the maximum capacity of the balance does not seem to significantly affect the precision with either analytical or microchemical balances, if one may draw so general a conclusion from a rather limited study of only two instruments.

Accumulation of Uncertainty in Evaluating Weight.

So far, only the uncertainty attached to the weighing proper, i. e. the determination of the deflection (or point of rest) has been discussed. It should be recalled at this time that the deflection (or rest point) is divided by the sensitivity in order to obtain the weight increment which is then to be added to the weights plus the weight indicated by the rider or corresponding auxiliary device. The computed weight in air will then contain all the uncertainties accumulated in the weight increment and produced by the use of weights and auxiliary device. The total effect may be computed with use of equation (1), if the individual items are known. Of these, the effect of the uncertainty of the weight increment is most important as far as the purposes of the analytical chemist are concerned. As will be shown in a later article, the precision of the weight increments determines also the precision with which the masses of the weights may be known after calibration.

The Effect of the Use of Weights may be easily calculated. If γ_1, γ_2, $\gamma_3, \ldots, \gamma_n$ are the standard deviations of the masses of weights $1, 2, 3, \ldots, n$, then the variance contributed to the total uncertainty of the computed weight in air is equal to the sum of the squares of the above listed standard deviations. Since the uncertainties γ_1 to γ_n will usually be of the same magnitude γ, if not equal, the variance contributed to the total uncertainty is more simply expressed by

$$n\,\gamma^2. \qquad (7)$$

Of course, the standard deviation grows only in proportion to the square root of the number of weights used, but it may be nevertheless maintained that as few pieces of weight as possible should be employed in order to favor precision.

Contribution by the Rider Scale. Of the auxiliary devices, the use of a rider is best established. The uncertainty due to incorrect placing of the rider is already included in the uncertainty of the deflection or point of rest, and it may be rendered insignificant by the use of a sufficiently light rider. Uncertainties caused by irregularities of the rider scale should be entirely insignificant, if the beam is properly constructed. It should be kept in mind that it is not necessery that any division of the scale be aligned with one of the knife edges. All that is required is that the scale be uniform, and modern dividing machines should easily give a higher degree of uniformity than actually needed. A high degree of uniformity of notched beams may be doubted, and their superiority in facilitating an exact placing of riders is open to question.[2] It seems preferable to follow the example of *Manley*[4] and to align a rider of simple shape along a straight edge with the divisions of a cleanly cut scale. One may then be certain that irregularities of the scale will not be of such a magnitude as to significantly contribute to the uncertainty of weighings.

The Uncertainty of the Weight Increment requires extensive discussion, for it is the basic cause of the uncertainties introduced by the use of weights, and it is the principal source of uncertainty when weighings are performed with the use of permanent tares as in most microchemical work.

The weight increment is obtained by dividing the observed deflection d by the sensitivity s. The latter is defined as the difference between the deflections d_0 and d_u observed before and after adding the unit weight to one side of the balance. In actual practice, the mass u of the weight need not be chosen equal to unity, if the sensitivity is calculated from

$$s = (d_0 - d_u)/u. \tag{8}$$

The weight increment is thus computed from

$$w = u\,d/(d_0 - d_u) \tag{9}$$

and there are obviously three observations of deflection, which may contribute to the uncertainty ω of the weight increment.

Of course, also the mass u contains an uncertainty which, however, will only affect the accuracy but not the precision of the weighings as long as the same weight or rider is being used in the determination of the sensitivity.

In a like manner, it may be argued that the uncertainties in d_0 and d_u become definite errors as soon as the determined sensitivity is permanently adopted for the computation of weight increments, and this view must be taken, whenever the internal consistency of such a series of weighings is to be considered. To begin with, however, the interest may be directed toward the total uncertainty of weight increments, and it cannot be denied that the uncertainty of the sensitivity will contribute to it. Besides, the following treatment would strictly apply, if the sensitivity were separately determined with each weighing, which is entirely feasible and may at times happen when objects have to be weighed, which greatly differ in mass.

It is assumed that an attempt is made to improve the precision of the weight increment by determining each deflection repeatedly. If each deflection is observed j times when weighing and k times when determining the sensitivity, d, d_0, and d_u become the means of j or k independent observations. A sufficient degree of independence will be established, if at least all those operations (as arresting, releasing, placing the rider) are each time repeated, which may have a significant effect on the reproducibility of the deflection.

For all practical purposes, it may be assumed that the uncertainty δ of an observation of deflection will be the same in weighing as in the determination of the sensitivity. Firstly, the sensitivity must be determined with approximately the same load on the pans as in the weighing, for the evaluation of which it is to be used. Secondly, whereas it is true that certain weighings may be performed without use of the rider, and the latter is usually employed in determining the sensitivity, it would be poor practice to condone the use of a rider which significantly effects the precision.

In accordance with the above stated assumptions, the variances of d_0 and d_u (means of k observations) and of d (mean of j observations) become δ^2/k and δ^2/j, respectively. The variance of the sensitivity follows then from equations (1), (2), and (8) as being equal to $2\,\delta^2/k\,u^2$, and the relative variance of the weight increment $w = d/s$ becomes

$$(\omega/w)^2 = (\delta^2/j\,d^2) + (2\,\delta^2/k\,s^2\,u^2).$$

Simple rearrangement leads to

$$\omega = (\delta/s)\,\sqrt{(1/j) + (2\,d^2/k\,s^2\,u^2)}. \tag{10}$$

Equation (10) invites an interesting speculation. If the sensitivity were free from uncertainty, the relative variance of the weight increment would become equal to the relative variance of the deflection, or $\omega = \delta/s$. This means that the effect of the uncertainty of the sensitivity is elimin-

ated, if one succeeds in making the term under the root of equation (10) equal to unity, or

$$j = k/(k - 2f^2) \tag{11}$$

if f is substituted for $d/s\,u$. According to equation (8), $s\,u$ is equal to $(d_0 - d_u)$, the change in deflection caused by adding mass u to one side of the balance, i. e., the "sensitivity". Consequently, f is the fraction of deflection observed in weighing over change in deflection observed when determining the sensitivity.

Table III lists the values of j as functions of f and k under the assumption that the effect of the determination of the sensitivity upon the uncertainty of a weighing shall be completely eliminated. It may be seen that this may be actually accomplished in only two ways. If only one observation of the deflections is made in determining the sensitivity, it becomes necessary to average two observations in all weighings, provided that f is less than 0,5. If it is desirable, however, to observe the deflection only once when weighing, it would become necessary to use the means of infinite numbers of observations in determining sensitivity.

Table III. Number of Observations Required for Rendering Insignificant the Effect of the Uncertainty of Sensitivity.

Number of observations k when determining the sensitivity	Number j of observations required in weighing, if f is equal to						
	$f = 0{,}1$	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
$k = 1$	1,02	1,09	1,5	**2**	3,6	∞	∞
2	1,01	1,04	1,2	**1,3**	1,6	3	∞
3	1,007	1,03	1,1	1,2	**1,3**	1,8	3
5	1,004	1,02	1,06	1,1	1,2	**1,35**	1,7
10	1,002	1,01	1,03	1,05	1,08	1,2	**1,25**
∞	1	1	1	1	1	1	1

It is easily possible, however, to make insignificant the contribution of the determination of sensitivity to the total uncertainty of a weighing. For $f = 0{,}6$, $k = 3$, and $j = 1$ instead of 1,3, as listed in Table III, the root of equation (10) becomes equal to 1,11 which, for all practical purposes, is a sufficiently close approximation of unity. This means, therefore, that the contribution of the determination of the sensitivity to the total uncertainty of a weighing will also be insignificant, if either five or ten observations are averaged in determining the sensitivity and deflections up to eight-tenths of the "sensitivity" or equal to the "sensitivity", respectively, are admitted when weighing with the observation of only one deflection.

Considering that the magnitude of the deflection may be easily changed by a proper choice of the position of the rider, one must agree that the contribution to the uncertainty resulting from the use of sensitivity may be avoided at the price of a small additional effort. One cannot make the objection that all of this is not necessary, if the sensitivity is set by the manufacturer once and for all to a definite value. The manufacturer, too, must test the final setting so as to convince himself that he has succeeded, and the uncertainty of this test is the same as that of a determination of the sensitivity.

It is obvious that definite errors will result, if determined values of sensitivity are retained through series of weighings, but they will be insignificant, if the above recommendations are being followed.

Precision of a Determination of Weight.

So far, only the shortcomings connected with the procedure of weighing —determination of the weight increment w from observation of deflection or point of rest—have been treated. A determination of weight, however, always requires two weighings, if an accuracy commensurate with the capability of a precise balance is to be attained. The three customarily used procedures shall be briefly considered.

Direct Determination of Weight, as generally known, does not correct for differences of the arm ratio from unity. The object is placed on one pan and nearly counterbalanced with weights on the other pan and with the use of the rider. After observation of the deflection, object and weights are removed; the rider is placed in the zero position, and the zero increment $z = d_0/s_0$ is determined, if it is not already known. The weight O of the object is then obtained from,

$$O = c + r + w - z \tag{12}$$

where c is the total mass of the counterpoise, r the weight indicated by the rider position, and $w = d/s$ the weight increment calculated from the observed deflection. The variance of the direct determination of weight is therefore,

$$n\,\gamma^2 + \omega^2 + \omega_0^2 \approx n\,\gamma^2 + 2\,\omega^2 \tag{13}$$

if γ represents the uncertainty introduced by the counterpoise, and ω and ω_0 represent the standard deviation of a weighing with load O and zero load, respectively. It is assumed that the use of the rider does not significantly contribute to the uncertainty.

Coming back to equation (12), one should point out that the difference of the increments

$$w - z = (d/s) - (d_0/s_0) \approx (d - d_0)/s \tag{14}$$

may be calculated from the simplified equation only under the condition that either the sensitivity does not change with the load, $s = s_0$, or that the zero deflection d_0 is very small or zero. The truth of this statement will be recognized, when considering the factors which may lead to a shift of the zero deflection. They are,

a) uneven settling of dust on the moving parts of the balance;

b) change of the water content of the agate prisms and plates, or corrosion of the metal parts;

c) accidental displacement of the nuts intended for the adjustment of equilibrium;

d) displacement of parts of the beam as the consequence of temperature gradients;

e) unequal displacement caused by uniform temperature changes due to differences of the coefficients of expansion in various parts of the beam;

f) non-uniform changes of the uplift caused by variation of the density of the air as a consequence of somewhat unsymmetrical distribution of parts of different density.

g) convection currents in the balance case.

For each and every one of these effects one might substitute the placing of a small weight on one of the pans. It is obvious, that the deflection produced by this small weight will depend upon the load on the pans, if the load affects the sensitivity as is usually true. Determination of the zero deflection under load is not practical, since it would require two masses which produce exactly identical moments, considering the arm ratio for that particular load, when placed on the pans of the balance.

Of course, the uncertainty of a direct determination of weight is not improved by adjusting the zero deflection to "exactly zero". The calculation only is simplified, but the variance remains the same as given by equation (13), and one should even consider an increase of the uncertainty, because of the possibly unfavorable effect of small deflections on the reproducibility.

Determination of Weight by Substitution is used for the elimination of the effect of the arm ratio. It is assumed that the zero deflection of the balance will not change during the performance of the two weighings required, and under this condition the knowledge of the zero deflection is not required. The method of computation becomes obvious, if one keeps in mind that the procedure implies weighing a constant auxiliary mass once with the object and once by means of weights. The right-hand sides of the two resulting equations may then be set equal,

$$\text{aux.} = O + r_1 + w_1 - z,$$

$$\text{aux.} = c + r_2 + w_2 - z.$$

The weight of the object in air follows,

$$O = c + r_2 - r_1 + w_2 - w_1 \tag{15}$$

and the difference of the weight increments may be calculated from

$$w_2 - w_1 = (d_2 - d_1)/s$$

since both deflections are observed with the same load on the pans.

The variance of a determination of weight by substitution follows from equation (15) as,

$$n\,\gamma^2 + 2\,\omega^2. \tag{16}$$

It is essentially the same as in determination of weight by direct weighing.

Determination of Weight by Transposition has been introduced by *Gauss* for the elimination of the effect of the arm ratio. Like the method of substitution, it does not require knowledge of the zero deflection, provided that it may be assumed to remain constant for the time required by the two weighings. Two direct weighings are performed, one with the object on the left pan and one with the object on the right pan. The zero increment z is not determined.

$$\text{On left pan,} \quad O = c + r_1 + w_1 - z.$$

$$\text{On right pan,} \quad O = c + r_2 + w_2 + z.$$

It must be realized that the sign of z will change when placing the object on the right-hand pan, since in this instance the positive and negative sides of pointer scale as well as rider scale have to be reversed.

For equal-arm balances, the weight in air of the object is obtained by taking the arithmetical mean of the two values of direct weight,

$$O = c + 0{,}5\,(r_1 + r_2) + 0{,}5\,(w_1 + w_2). \tag{17}$$

The variance of the determination of weight by transposition is therefore,

$$n\,\gamma^2 + 0{,}5\,\omega^2. \tag{18}$$

The contribution by the uncertainty of the weight increments if four times less than with either of the two other methods of determination of weight. This, however, usually counts little, since the major contribution to the uncertainty comes from the use for counterpoise of n reference masses, weights, the mass of each being known with an uncertainty of $\pm\gamma$ of a magnitude usually comparable to that of ω. It is fortunate that the chemist, as a rule, is not interested in weight *per se*, but in differences of weight, which usually are only a relatively small fraction of the total load on the pan. There are few exceptions. Of these, the weighing of beads of noble metals in assay work may be frequently done very precisely with the use of only the rider, and the precision of the calibration of weights shell be treated in a separate article.

Precision of the Difference of Weights.

It is generally assumed that direct determination of weight is entirely satisfactory for analytical work, provided that all objects belonging to a determination be weighed on the same pan of the same balance. The argument is that this will eliminate the influence of the arm ratio, since the correct proportions of the weights will be obtained. This would be true, if there were any assurance that the arm ratio will remain the same for all these weighings. There is, however, good reason for doubt. It has been demonstrated that the arm ratio may change with the load;[2] it may change as a consequence of a change of temperature, and it will certainly change, if a temperature gradient should develop in the beam. Consequently, it appears definitely preferable to eliminate the influence of the arm ratio by the use of either substitution or transposition, if attainment of high precision is required. A comparison of the accumulation of uncertainty, aside from that derived from a variable arm ratio, points in the same direction.

Uncertainty of Difference Resulting from Direct Determination of Weight. For reasons given above, it will be advantageous to keep the balance continuously adjusted so that the zero increments may be neglected in the computation of the weights. The difference of weight is given by,

$$\begin{aligned} O_1 &= c_1 + w_1 - z_1 \\ O_2 &= c_2 + w_2 - z_2 \\ \hline O_1 - O_2 &= c_1 - c_2 + w_1 - w_2 + z_2 - z_1 \end{aligned} \tag{19}$$

and the variance of the difference is,

$$\gamma^2 + 2\,\omega^2 + 2\,\omega_0^2. \tag{20}$$

If the climate of the balance room is ideal and only a short period of time has lapsed between the two weighings, then one may be justified in assuming that the zero deflection remained actually unchanged, or $z_1 = z_2 =$ Under this condition, the difference is equal to,

$$O_1 - O_2 = c_1 - c_2 + w_1 - w_2 \tag{19a}$$

and the variance of the difference becomes,

$$\gamma^2 + 2\,\omega^2. \tag{20a}$$

Uncertainty of Difference Resulting from Use of Substitution. The difference of weight is given by,

$$\begin{aligned} O_1 &= c_1 + w_2 - w_1 \\ O_2 &= c_2 + w_4 - w_3 \\ \hline O_1 - O_2 &= c_1 - c_2 + w_2 + w_3 - w_1 - w_4 \end{aligned} \tag{21}$$

and the variance of the difference by,

$$\gamma^2 + 4\,\omega^2. \tag{22}$$

Uncertainty of Difference Resulting from Use of Transposition. Equation (17) leads to,

$$O_1 = c_1 + 0{,}5\,(w_1 + w_2)$$
$$\underline{O_2 = c_2 + 0{,}5\,(w_3 + w_4)}$$
$$O_1 - O_2 = c_1 - c_2 + 0{,}5\,(w_1 + w_2 - w_3 - w_4) \tag{23}$$

if the weight indicated by the rider is considered part of the counterpoise c.

The variance of the difference is then,

$$\gamma^2 + \omega^2. \tag{24}$$

Comparison of equations (20), (20a), (22), and (24) for the variance of the difference of two determinations of weight clearly indicates a definite superiority of *Gauss'* method of transposition. The variance contributed by the weight increments may be further cut in half by performing all weighings in duplicate as recommended by *Conrady*.[3] All uncertainty introduced otherwise by possible changes in zero deflection and arm ratio is rendered insignificant, if it may be assumed that the climate of the balance room is sufficiently favorable so that such changes will not take place during the short time required for a determination of weight by transposition.

Uncertainty Contributed by the Counterpoise will essentially depend upon the magnitude of the difference in weight and on the type of counterpoise used. It may be easily demonstrated that weights represent the most unfavorable kind of tare, and this may be said without consideration of the fact that the volume of weights, as a rule, greatly differs from that of the objects so as to introduce a significant uncertainty due to fluctuations in the density of the air.

Selecting a drastic example, one may assume that the following difference is to be determined,

$$50{,}732\,18 \text{ g.} : c_1 = 50 + 0{,}5 + 0{,}2 + 0{,}03$$
$$-49{,}897\,54 \text{ g.} : c_2 = 30 + 10 + 5 + 3 + 1 + 0{,}5 + 0{,}3 + 0{,}05 + 0{,}03 + 0{,}01.$$

A total of 12 different weights is required to form the small difference of 0,83464 g., and only 2 of them will be used twice. This means that the difference will be affected by the uncertainty of the masses of 10 weights. In an article, which is to follow, it will be shown that calibration of a set leaves approximately the same uncertainty for the determined mass of each weight, and usually it will be of approximately the same magnitude

as the uncertainty of a weight increment. If γ stands for the standard deviation of the calibration, the variance of the difference of weight under discussion becomes,

$$10\,\gamma^2 + \omega^2$$

provided that the determination of weight is done by transposition. If $\gamma \approx \omega$, it will not be worthwhile using the method of transposition for weighing, but it should be pointed out that it takes no unreasonable effort to reduce γ to 0,3 ω by following a suitable procedure in the calibration of weights. By using a more precise balance for the calibration of the weights, the contribution of γ to the total variance may be rendered insignificant.

In the determination of large differences of weight, the use of a large number of weights cannot be avoided. This is, however, of little practical consequence. Of course, the uncertainty of the determination will increase with an increasing number of weights, but the total uncertainty will be only a small fraction of the determined quantity. Under such conditions, the precision of the balance may far surpass the requirements of the task. Common sense indicates, for instance, that the calibration of a 50-ml. pipet may be done by simple direct weighings on an analytical balance with the use of a good set of weights, the adjustment of wich need not be checked.

The precision of weighing must be the more closely guarded, the smaller the difference and the larger the weights, the difference of which is to be determined. In such instances, the use of permanent tares permits a significant reduction of the total uncertainty. If, in the above cited example, a permanent tare of 49,000 g. were used, the uncertainty of only five weights (1, 0,3, 0,2, 0,05, and 0,01) would affect the result. The variance would be reduced to $5\,\gamma^2 + \omega^2 = 1{,}5\,\omega^2$, if $\gamma = 0{,}3\,\omega$.

In microchemical work, the determination of the difference frequently requires the use of the rider only. Under these circumstances, the standard deviation of the determination of difference of weight is easily made equal to the standard deviation ω of the determination of a weight increment, if the weighing is done by the method of transposition and a suitable tare is being used. Since effects of changes of zero deflection or arm ratio are automatically eliminated by the method of transposition, the climate of the balance room need not satisfy more than quite modest requirements. The definition of a "suitable tare" may be derived from the discussion in the following section.

Uncertainty Due to Changes in the Density of Air.

Assuming that an object of volume v_0 is balanced by a counterpoise of volume v_c, the correction for the buoyant effect is given by,

$$corr. = (v_0 - v_c)\,D_a. \qquad (25)$$

It is obvious that changes in the density D_a of the air will produce proportional fluctuations of the buoyant effect. Starting with the general gas equation, the density of air and, consequantly, the buoyant effect may be readily expressed as functions of the absolute temperature T, the barometric pressure b_0, and the tension p_w of the water vapor (measured in mm. of mercury column); the reasoning is so obvious that it may be presented in a parenthetical manner without further explanation.

Moles in volume v:	$n = p\,v/R\,T.$
Mass of molecular weight M:	$n\,M = p\,v\,M/RT.$
Mass of dry air in volume v:	$= 29\,v\,(b_0 - p_w)/R\,T.$
Mass of water vapor in v:	$= 18\,v\,p_w/R\,T.$
Mass of moist air in v:	$= v\,(29\,b_0 - 11\,p_w)/R\,T.$
Density of moist air:	$= (29\,b_0 - 11\,p_w)/R\,T.$

By substituting 62360 ml., mm. mercury per degree for R, the buoyant effect becomes,

$$corr. = (v_0 - v_c)\,(0{,}465\,b_0 - 0{,}176\,p_w)/T \text{ mg.} \tag{26}$$

Consequently, the uncertainty of the buoyant effect caused by fluctuations β_0, θ, and π_w in barometric pressure, temperature, and humidity, respectively, becomes

$$\pm (v_0 - v_c)\,T^{-1}\,\sqrt{(0{,}465\,\beta_0)^2 + (0{,}176\,\pi_w)^2 + (\theta\,D_a)^2} \text{ mg.} \tag{27}$$

For all practical purposes, one may make the following substitutions: $T = 300°\,K$ (27° C.) and $D_a = 1{,}2$ mg./ml. The uncertainty of the buoyant effect is then given by,

$$\pm (v_0 - v_c)\,\sqrt{(0{,}00155\,\beta_0)^2 + (0{,}00059\,\pi_w)^2 + (0{,}004\,\theta)^2} \text{ mg.} \tag{28}$$

In words, for each milliliter difference in volume between object and counterpoise, the buoyant effect changes for 1 microgram, when the barometric pressure changes for 0,6 mm., or the tension of the water vapor changes for 1,7 mm, or the temperature changes for 0,25 degree centigrade. The serious limitations of the precision of weighing, which are due to variations of the uplift in air, have been recently discussed by *Lindner*[2] who also indicates procedures for equalizing the volumes of object and tare. The more general treatment, given above, permits to derive a simple rule for the suppression of these disturbances.

It is reasonable to assume that the barometer reading would not change for more than 60 mm, 720 to 780 mm. at about sea level, during the performance of a series of weighings, even if several days are required for the conclusion of the experiment. Likewise, it would be unreasonable

to expect in a balance room a temperature change of more than 10° C., 18° to 28°, in the same time. Finally, the tension of the water vapor could not change for more than 42 mm., i. e., from zero for dry air to 100 per cent. humidity at 35° C. Thus, a liberal allowance is obviously made, when substituting in equation (28) $\pm$ 30 mm. for β, $\pm$ 21 mm. for π_w, and $\pm 5°$ for ϑ. As a consequence, the maximum uncertainty of the buoyant effect then becomes,

$$\pm (v_0 - v_c) \sqrt{0{,}047^2 + 0{,}012^2 + 0{,}020^2} = \pm 0{,}05\,(v_0 - v_c) \text{ mg.}$$

It may be seen that the fluctuations of the barometric pressure essentially determine the maximum uncertainty of the uplift. Thus, even close control of temperature and humidity in the balance room will not significantly change the general picture, and the following rule will apply whenever the weight of an object shall be closely reproduced over a prolonged period of time:

$(v_0 - v_c)$ in ml. $\leqq 0{,}02 \times$ standard deviation of weighing in micrograms.

This condition is obtained by setting the maximum uncertainty of the buoyant effect equal to the standard deviation of the determination of a weight increment. If the difference in volume is adjusted according to it, the effect of the fluctuations of the uplift in air will be insignificant in comparison with ω, the standard deviation of the weight increment. That the permissible difference of volume becomes very small, if close reproduction of weight is needed, may be seen from the following set of figures,

standard deviation $\omega = \pm$	1,0,	0,1,	0,01,	0,001,	0,0001 mg,
difference $(v_0 - v_c) \leqq$	20	2	0,2	0,02	0,002 ml.

Conclusion.

This article treats the problem of how to get the best possible precision in weighing with a given microchemical or analytical balance. The findings may be summarized as follows.

1. The precision of a weighing, or in other words, the reproducibility of a deflection or point of rest, is truly a constant of the balance. With most instruments, it will somewhat depend upon the load on the pans. It is understood that the precision of weighing will also depend upon the climate in the balance case and upon the procedure which is followed in weighing, and it is assumed that these factors are kept constant.

2. The weight increment is obtained by dividing the observed deflection (point of rest) by the sensitivity. Since the latter is determined as the difference of two observed deflections, it is obvious that the precision

of the weight increment is affected not only by the uncertainty of the deflection observed in weighing, but also by the uncertainty accumulating in the determination of the sensitivity. The contribution of the sensitivity to the total uncertainty of the weight increment may be rendered insignificant by repeated observation of the deflections and by keeping, when weighing, the deflection below a certain maximum. Suitable sets of conditions may be selected from Table III.

3. All methods for the determination of weight require at least two weighings, i. e., two observations of deflection. The direct determination of weight permits a significant saving of time provided that it is not necessary to observe the zero deflection with each weighing. It is, however, advisable to keep the balance adjusted so that the zero deflection always remains practically equal to zero. If it significantly deviates from zero, attention must be paid to making correct allowance for the zero increment, especially when weighing heavy objects. In general, the precision of the method of direct weighing is the same as that of weighing by substitution. In addition, every direct weighing is affected by the arm ratio which may vary for a number of reasons.

4. *Gauss'* method of transposition is recommended for all weighings which require the highest attainable precision. The uncertainty of a determination of weight or difference of two weights is reduced to one-half as compared with other methods of weighing. The effects of changes of zero deflection and of variations in the arm ratio are eliminated, which may give a further improvement of the precision.

5. Determinations of differences of weight are carried out with the highest absolute precision by using a constant tare so as to reduce the need for weights to a minimum. The highest absolute precision is obtained, if only the rider is used in addition to the constant tare. It must be kept in mind, however, that in spite of the uncertainties in the calibrated masses of the weights, large masses may be determined with far higher relative precision than small masses.

6. A general investigation of the effects of variations in atmospheric conditions leads to the simple rule that differences between the volumes of object and counterpoise must be regulated in accordance with the precision requirements, if it is to be possible to precisely reproduce weight over an extended period of time.

The whole problem is treated from a more or less academic point of view, and no attempt is made to prescribe a definit code for the procedure of weighing. The resulting flexibility will better permit meeting various conditions and requirements. It should be pointed out, however, that it is tacitly assumed that the use of the rider will not significantly affect the precision of weighing. This condition is always easily met by proper choice of the mass of the rider.

Acknowledgment.

Dr. *T. Freeman Cope*, Chairman of our Department of Mathematics, has generously aided the author with advice concerning the analysis of variance.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, wie man mit einer gegebenen mikrochemischen oder analytischen Waage die höchste Wägungspräzision erreichen kann. Die wichtigsten Ergebnisse können folgendermaßen kurz wiedergegeben werden.

1. Die Präzision oder Reproduzierbarkeit einer Wägung, d. h. einer Beobachtung des Zeigerausschlages, ist eine wirkliche Konstante einer Waage. Sie wird bei den meisten Waagen einigermaßen von der Last auf den Schalen abhängen. Selbstverständlich hängt die Präzision der Wägung auch vom Klima im Waagengehäuse und von dem Arbeitsvorgang ab, der beim Wägen befolgt wird. Es ist vorausgesetzt, daß diese beiden Faktoren unverändert erhalten werden. Die Erfahrungen mit zwei Waagen amerikanischer Erzeugung, einer analytischen und einer mikrochemischen, sind in Tabellen I und II zusammengefaßt. Die analytische Waage wies in einem Zeitraum von acht Jahren keine merkliche Änderung der Wägungspräzision auf.

2. Die Gewichtsbestimmung besteht aus zwei grundsätzlich verschiedenen Operationen, dem Austarieren und der Bestimmung des kleinen Gewichtsunterschiedes zwischen Objekt und Tara, dem eigentlichen Wägen. Der Gewichtsunterschied wird erhalten, indem man den beobachteten Ausschlag (oder Ruhepunkt bei gedämpften Waagen) durch die Empfindlichkeit dividiert. Dieser Vorgang, der beim Arbeiten mit analytischen Waagen allgemein üblich ist, sollte auch beim Wägen mit mikrochemischen Waagen unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Belastung prinzipiell beibehalten werden.

Da die Empfindlichkeit als Differenz zweier beobachteter Ausschläge berechnet wird, so folgt es, daß die Präzision der Gewichtsdifferenz nicht nur durch die Ungewißheit des beim Wägen beobachteten Ausschlages, sondern auch durch die in der Bestimmung der Empfindlichkeit angesammelte Ungewißheit beeinträchtigt wird. Der letzterwähnte Beitrag zur Ungewißheit der Gewichtsdifferenz kann vernachlässigt werden, wenn die Größe der beim Wägen verwendeten Ausschläge unterhalb gewisser Grenzen gehalten wird und gleichzeitig die Beobachtung der Ausschläge wiederholt wird, so daß man mit dem Mittel mehrerer Ausschläge in die Rechnung eingehen kann. Wenn z. B. die Ausschläge beim Wägen unterhalb sechs Zehntel der Empfindlichkeit gehalten werden und bei Bestimmung der Empfindlichkeit beide Ausschläge als Mittel dreier Bestimmungen in Rechnung gesetzt werden, genügt einmalige Beobachtung des Ausschlages beim Wägen. Gleichung (11) und Tabelle III geben eine Auswahl von Kombinationen, die zu dem gleichen Ziele führen, nämlich die Präzision des Gewichtsunterschiedes wesentlich nur von jener des bei der Wägung beobachteten Ausschlages abhängig zu machen.

3. Die Gewichtsbestimmung erfordert immer mindestens zwei Beobachtungen des Ausschlages, i. e. zwei Wägungen. Die einfache Gewichtsbestimmung durch „einmalige" Wägung ermöglicht es, an Arbeit und Zeit zu sparen, wenn es nicht nötig ist, den Nullausschlag oder Nullpunkt für jede Gewichtsbestimmung erneut zu ermitteln. Es ist jedoch ratsam, die Gleichgewichtslage des Balkens dauernd so eingestellt zu erhalten, daß die

Zeigerablesung mit unbelasteter Waage praktisch gleich Null ist oder nur sehr wenig davon abweicht. Größere Nullausschläge dürfen, besonders wenn schwere Objekte gewogen werden, nicht einfach vom beim Wägen beobachteten Ausschlag subtrahiert werden, sondern müssen vor Subtraktion durch Multiplizieren mit dem Faktor „Empfindlichkeit mit Last im Verhältnis zu Empfindlichkeit mit leeren Schalen" auf Nullausschlag unter Belastung reduziert werden.

Die Präzision der einfachen Gewichtsbestimmung ist dieselbe wie jene der Gewichtsbestimmung durch Substitution. Außerdem ist jede einfache Gewichtsbestimmung durch das Hebelverhältnis beeinflußt, das sich aus verschiedenen Gründen ändern mag.

4. Die von *Gauß* eingeführte Methode der Doppelwägung mit dem Objekt einmal auf der linken und einmal auf der rechten Schale empfiehlt sich immer, wenn die höchste Präzision erforderlich ist, die mit der Waage erreicht werden kann. Sie erlaubt, die Ungewißheit des Gewichtsunterschiedes zwischen Objekt und Tara auf die Hälfte zu vermindern. Dasselbe gilt für die Ungewißheit der Differenz zwischen zwei Gewichtsbestimmungen, z. B. Gewicht von Tiegel mit Niederschlag minus Gewicht des leeres Tiegels. Gleichzeitig wird alle Unsicherheit, die sich aus Veränderungen der Nullage und des Hebelverhältnisses ergeben kann, ausgeschaltet.

5. Die höchste absolute Präzision in der Bestimmung von Gewichtsveränderungen wird erreicht, indem man eine permanente Tara von solcher Größe wählt, daß der Gebrauch von Gewichten auf ein Minimum rediziert wird. Im besten Falle wird nur von dem Reiter Gebrauch gemacht. Es ist jedoch selbstverständlich, daß trotz der Ungewißheiten, die den gefundenen Massen geeichter Gewichte anhaften, die relative Präzision der Massenbestimmung weitaus höher ist für die Bestimmung der Masse schwerer Objekte als in der Bestimmung kleiner Massen.

6. Eine allgemein gehaltene Untersuchung des Einflusses der Schwankungen atmosphärischer Verhältnisse auf die Ergebnisse von Gewichtsbestimmungen führt zur einfachen Gleichung (28) für die Unsicherheit der Gewichtsbestimmung (in Milligrammen) als Funktion der Schwankungen im Barometerstand, im Partialdruck des Wasserdampfes (beide in Millimeter Quecksilbersäule) und in der Temperatur im Waagengehäuse. Es folgt, daß der Volumunterschied zwischen Objekt und Tara innerhalb gewisser Grenzen gehalten werden muß, die von der Präzision abhängen, mit der das Gewicht über einen längeren Zeitraum reproduziert werden soll.

Das ganze Problem ist mehr oder minder rein akademisch behandelt, um den Vorteil allgemeiner Anwendbarkeit zu erreichen. Es sei jedoch hervorgehoben, daß stillschweigend vorausgesetzt ist, daß der Gebrauch des Reiters keinen merkbaren Beitrag zur Unsicherheit der Wägung liefert, eine Bedingung, die immer leicht durch geeignete Wahl der Masse des Reiters erfüllt werden kann. „Unsicherheit" (*uncertainty*) ist gebraucht, um das Gegenteil von Präzision auszudrücken, und sie mag nach Wahl durch „zufällige Fehler" oder durch die statistischen Größen „mittlerer Fehler", „wahrscheinlicher Fehler" oder „Durchschnittsfehler" ersetzt werden.

Literature.

[1] *D. E. Hull*, Vortex (publication of the California Section of the American Chemical Society), September 1948, pp. 342—346.

[2] *J. Lindner*, Mikrochem. **34**, 67 (1948).

[3] *A. E. Conrady*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, **101**, 211 (1922).

[4] *J, J. Manley*, Proc. physic. Soc. (London) **39**, 444 (1927).
[5] *W. H. J. Vernon*, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **53**, 211 (1934).
[6] *A. A. Benedetti-Pichler*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 373 (1936); see also Mikrochem. **25**, 390 (1939) and **27**, 339 (1939).
[7] *Th. B. Crumpler* and *J. H. Yoe*, Chemical Computations and Errors. New York: John Wiley. 1940.
[8] *Ostwald-Luther-Drucker*, Physiko-chemische Messungen. Leipzig: Akademische Verlags-Gesellschaft. 1925.
[9] *F. Kohlrausch*, Lehrbuch der praktischen Physik. Berlin and Leipzig: B. G. Teubner. 1927.
[10] *Anna-Greta Hybbinette* and *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. **30**, 23 (1942).
[11] *R. A. Fisher*, Statistical Methods for Research Workers. London: Oliver and Boyd. 1941.
[12] *K. A. Brownlee*, Industrial Experimentation. Brooklyn, N. Y.: Chem. Publishing Co. 1948.
[13] *G. W. Snedecor*, Statistical Methods Applied to Experiments in Agriculture and Biology. Ames, Iowa: Iowa State College Press. 1946.

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule in Graz.

Eine Mikro-Schnellmethode zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln.

Von

G. Gorbach und **A. Jurinka.**[1]

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. Januar 1949.)

Eine der häufigsten Aufgaben der Lebensmitteluntersuchung stellt die Feststellung des Wassergehaltes dar, da dieser für die Bewertung des Nährwertes und die Haltbarkeit der Lebensmittel wichtig ist. Zur Bestimmung des Wassergehaltes gibt es eine Reihe von Methoden, direkte und indirekte, wobei die indirekten wegen ihrer Einfachheit den Vorzug genießen. Erst in letzterer Zeit sind wegen der Mängel, die die indirekte Bestimmung mit sich bringt, immer mehr direkte Methoden herangezogen worden.

Die indirekte Bestimmung beruht bekanntlich darauf, daß das Gut getrocknet und der Gewichtsverlust des Materials während der Trocknung bestimmt wird. Die Methode ist begreiflicherweise mit einer Reihe von Fehlern behaftet. Nicht alles, was sich verflüchtigt, ist Wasser und außerdem wird beim Trocknen bei höherer Temperatur Wasser erneut durch chemische Umsetzung gebildet. Die Wassermenge, die verflüchtigt werden kann, ist jedenfalls von den Versuchsbedingungen stark abhängig. So mußten diese durch internationale Vereinbarungen zunächst festgesetzt werden, um in allen Staaten vergleichbare Analysenwerte zu erzielen. Man hat sich darüber geeinigt, daß beim Trocknen eine Temperatur von 105° eingehalten werden soll, wobei die Zeitdauer nach der Menge der eingewogenen Substanz zwischen zwei und mehr Stunden schwankt. Die Unsicherheit dieser Methode besonders bei Lebensmitteln, die leichtflüchtige Substanzen, wie ätherische Öle und anderes mehr enthalten, führt zu völlig falschen Ergebnissen. Dies hat Veranlassung gegeben, nach neuen Methoden zu suchen. Es ist hier nicht der Ort, alle diese Methoden näher zu beschreiben. Es sei nur die wichtigste

erwähnt, die Destillationsmethode. Diese beruht bekanntlich darauf, daß man das Wasser der Probesubstanz mittels eines leicht flüchtigen, mit Wasser nicht mischbaren Stoffes, wie Benzol, Toluol oder Xylol, überdestilliert und es nach Abscheidung im Destillat mißt. Der Nachteil liegt darin, daß man verhältnismäßig große Einwaagen braucht, um überhaupt Wasser feststellen zu können, so daß die untere Grenze der Einwaage etwa bei 5 g liegt.

Bei der Suche nach einer Methode zur Wasserbestimmung in Fetten und Ölen, die im fabriksfertigen Zustand oft nur wenige Zehntelprozent Wasser enthalten, stießen wir auf die Karbidmethoden, die verschiedentlich für die Feuchtigkeitsbestimmung von uns herangezogen worden sind. Man bestimmt entweder die aus der Gewichtseinheit gebildete Menge Azetylen volumetrisch oder aber man setzt das Azetylen chemisch in Azetylen-Kupfer und anderes mehr um. Wir geben der ersteren Methode wegen des günstigen Verhältnisses zwischen der Wassermenge einerseits und dem gebildeten Azetylen anderseits den Vorzug. Erhält man doch theoretisch aus 1,607 mg Wasser unter Normalbedingungen 1 ml Azetylengas. Praktisch ist die Wassermenge allerdings wegen der Verunreinigungen des handelsüblichen Kalziumkarbids etwas größer (1,880 mg), so daß man empirisch vor Beginn der Bestimmung den Wasserwert des Kalziumkarbids mit einer Testsubstanz von bekanntem Wassergehalt, in erster Linie mit analysenreinem umkristallisiertem Ammoniumoxalat (Wassergehalt 12,7%) bestimmt. Der Vorteil der volumetrischen Methodik liegt darin, daß durch Verwendung von Gasbüretten mit feinen Meßteilungen eine wesentliche Steigerung der Genauigkeit möglich ist. Verwendet man beispielsweise Meßbüretten mit feiner Einteilung bis 0,01 ml, so erhält man eine Genauigkeit von etwa $\pm 20\,\gamma$ Wasser. Es ist daher möglich geworden, auch bei geringen Prozentsätzen an Wasser, wie sie ja in der Lebensmittelchemie vielfach zu bestimmen sind, mit Probemengen von 10 bis 200 mg zu arbeiten. Im allgemeinen arbeiten wir mit Einwaagen von 50 bis 200 mg.

Die Bestimmung nach dieser neuen Methodik ist nicht nur außerordentlich einfach, sondern auch schnell und bietet den großen Vorteil, daß der Fortschritt wie die Beendigung der Wasserbestimmung am Sinken bzw. Stillstehen des Quecksilbermeniskus in der Gasbürette festgestellt werden kann. Eine Einzelbestimmung dauert je nach dem Material, dessen Wassergehalt bestimmt werden soll, höchstens 25 Minuten.

Für die Ausarbeitung einer Mikro-Schnellmethode nahmen wir uns die Arbeitsweise nach *J. A. Jakowenko*[2] zum Vorbild, die wir entsprechend modifiziert und durch einen Kunstgriff auch allgemein verwertbar gemacht haben.

In der Lebensmittelchemie wurde die Karbidmethode verschiedentlich angewendet. Sie konnte jedoch keinen Eingang in die Laboratorien

finden, da immer wieder festgestellt werden mußte, daß besonders bei eiweißreichen Materialien zu niedrigere Wasserwerte erhalten werden. Auch war noch nicht sicher festgestellt, ob das Azetylen in dem einen oder anderen Fall mit der Substanz selbst reagiert und dadurch Fehler entstehen.

Es war daher zunächst die Ursache zu prüfen, weshalb in den obgenannten Fällen die Werte zu nieder ausfallen und die Brauchbarkeit an den verschiedenen Lebensmitteln unter Beweis zu stellen. Ohne hier auf das reichhaltige Versuchsmaterial einzugehen, konnte festgestellt werden, daß für die Genauigkeit der Analysenwerte bestimmte, leicht einzuhaltende Bedingungen vorliegen müssen. Es ist klar, daß nur dann richtige Werte erhalten werden können, wenn das Kalziumkarbid mit der Substanz innig in Berührung kommt. Dafür ist erforderlich, daß das Untersuchungsmaterial möglichst fein zerkleinert wird, was besonders dann, wenn dieses sehr wenig Wasser enthält, im allgemeinen für Mehl und dergleichen mehr zutrifft. Bei Früchten, Fleisch und wasserhaltigen Substanzen, die als solche geprüft werden, ist dies nicht der Fall, wohl aber bei getrocknetem Material dieser Herkunft.

Nun bietet das Zerkleinern der Substanz in der Mikrochemie insofern keine Schwierigkeit, als man nur kleine Mengen zerkleinern muß, die in kürzester Zeit pulverfein zu erhalten sind. Hierfür eignen sich Kugelmühlen in Art der *Bloch-Rosetti*-Mühle[3] oder auch nur eine einfache Achatschale, in der man das Material, nachdem man es in der Mokkamühle oder einer entsprechend fein arbeitenden Kaffeemühle vorgemahlen hat, feinst zerkleinern kann. Zur Not kann man auch Porzellanreibschalen verwenden. Als zweite Forderung haben wir die zum Zwecke der innigen Vermengung des Karbids mit dem Material erkannt, daß auch das Karbid möglichst puderfein in der Kugelmühle vorzerkleinert werden soll. Zur restlosen Erfassung der Feuchtigkeit ist es schließlich noch notwendig, dafür Sorge zu tragen, daß sich an der Oberfläche der einzelnen Körnchen keine Kalzium-Hydroxydhaut bilden kann, die die Vollständigkeit der Wasser-Kalziumkarbid-Reaktion verhindert. Um die Bildung dieser Kalzium-Hydroxydhaut von Anfang an zu vermeiden, hat es sich als notwendig erwiesen, die Reaktionen bei 105°, also der international allgemein zugelassenen Höchsttemperatur für die Trocknung, ablaufen zu lassen. Die Probe wird daher, bevor das Kalziumkarbid zugeschüttet wird, auf 105° erhitzt und dann in einer geschlossenen Apparatur mit dem Kalziumkarbid vermischt. Durch diesen äußerst wichtigen Kunstgriff gelang es uns nun, eine Methodik für die Wasserbestimmung in Lebensmitteln und darüber hinaus auch in allen organischen und anorganischen Materialien zu erhalten, die nicht nur schnell, sondern fast immer mit gleichem Erfolg anwendbar ist. Sie wurde in den letzten Jahren

mit ausgezeichnetem Erfolg am Institut praktisch an verschiedenen Lebensmitteln erprobt. Selbst bei Kaffeemitteln, die sonst wegen ihrer leicht flüchtigen Substanzen ganz falsche Wasserwerte ergeben, sind ausgezeichnete Ergebnisse erzielt worden. Es hat sich jedenfalls gezeigt, daß damit eine Mikro-Schnellmethode vorliegt, die in jeder Hinsicht den Trockenschrankmethoden überlegen ist und selbst in weniger geübten Händen ausgezeichnete Werte liefert.

Die Apparatur.

Die Apparatur (s. Abb. 1) ist seit der letzten Veröffentlichung verbessert worden, indem wir nicht nur die einzelnen Gummiverbindungen durch Glasschliffe ersetzten, sondern auch den Azetylenentwicklungsteil zweckmäßiger gestalteten. Nur eine Gummiverbindung war noch notwendig, um den Azetylenentwicklungsteil in schüttelnde Bewegung versetzen zu können.

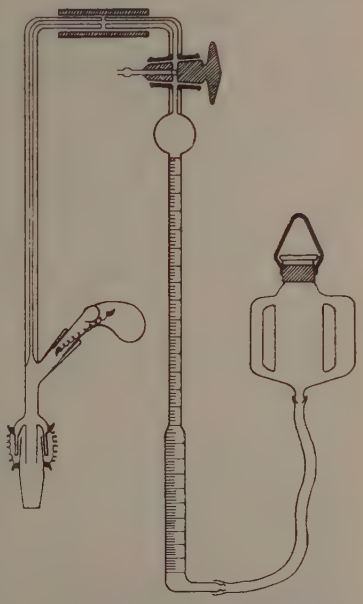

Abb. 1. Mikroapparatur zur Wasserbestimmung in organischen und anorganischen Substanzen.

Der Azetylenentwicklungsteil besteht aus dem Schliffspitzröhrchen und einem revolverähnlichen Gefäß, das seitlich angebracht, einen Vorratsraum für Kalziumkarbid enthält. Durch Drehen dieses Revolvergefäßes um 180° kann man erreichen, daß das Kalziumkarbid bei leichtem Klopfen zur Probe in das Spitzröhrchen fließt. Eine kleine Delle im Revolver ermöglicht es noch, das Kalziumkarbidpulver vorzudosieren. Das Meßrohr besitzt eine Kugel mit einem Inhalt von 10 ml mit zwei Nullmarken, die oberhalb und unterhalb der Kugel angebracht sind. An diese schließt sich dann der eigentliche Meßteil, der in 0,02 ml geteilt ist und daher eine Schätzung auf 0,01 ml leicht ermöglicht. Man kann nun je nach Wassergehalt das Volumen der Kugel mitbenützen oder weglassen, je nachdem, ob bei Beginn der Bestimmung auf die obere oder untere Marke eingestellt wird. Die Länge der Bürette beträgt etwa 40 cm und ist daher auch für transportable Einrichtungen geeignet. Für Feinmessungen haben wir eine zweite Ausführung in Gebrauch, bei der die Bürette dadurch für verschiedene Wassermengen geeignet ge-

macht ist, daß der obere Teil englumig, der untere weitlumig gehalten ist, wobei der Gedanke maßgeblich war, daß prozentuell bei größeren Wassermengen die gröbere Einrichtung nicht so sehr ins Gewicht fällt, als bei kleinen Gasmengen. Dabei läßt es sich nicht vermeiden, daß die Bürette eine Länge von etwa 70 cm erhält. Der englumige Meßteil ist dabei 25 cm lang und in Zweihundertstel-Milliliter, der weitlumige jedoch in Zehntel-Milliliter geteilt. Der Inhalt der Bürette beträgt etwa 30 ml. Letztere Bürette ist besonders für ortsfeste Einrichtungen gedacht und stellt eigentlich die Normaltype dar. An beiden Meßbüretten ist oben ein Zweiweghahn angebracht, der es ermöglicht, den Azetylenentwicklungsteil, wie auch die Gasbürette selbst mit der Außenluft in Verbindung zu bringen. Die Verbindung zwischen Entwicklungsteil und Meßbürette wird durch ein dickes Druckschlauchstückchen hergestellt. Es wird durch Überziehen seines Lumens mit dickflüssigem Zellonlack und Aufbringen auf die Glasrohrenden gasdicht gemacht. Wichtig ist, daß das Schlauchlumen so eng ist, daß es sich fest auf die Glasrohrenden aufbringen läßt und dadurch mit Sicherheit die Gefahr des Undichtwerdens an dieser einzigen Stelle vermieden wird. Die Schliffe des Azetylenentwicklungsteiles können ebenso wie der Zweiweghahn gefettet und somit abgedichtet werden. Vor Gebrauch reinigt man die Apparatur mit Chromschwefelsäure und Wasser und trocknet sie nach dem Spülen an der Saugpumpe. Als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber, von dem man wegen der Kleinheit der Einrichtung nur wenig braucht. Wir haben jedenfalls die zuweilen ebenfalls vorgeschlagene, mit Azetylen gesättigte konzentrierte Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit, weil sie die Apparatur verschmutzt, nicht mehr in Gebrauch.

Die Apparatur wird vor Ausführung der Bestimmung und auch im Laufe von Serienbestimmungen auf ihre Dichtheit dadurch geprüft, daß man bei angeschlossenem Azetylenentwicklungsteil die gesamte Apparatur durch Hochheben des Niveaugefäßes unter Druck setzt. Der Meniskus darf sich unter diesen Bedingungen nicht verändern.

Wirkungswertbestimmung des Kalziumkarbids. Für die Ausführung der Bestimmung ist die Ermittlung des Wirkungswertes des Kalziumkarbids, wie bereits erwähnt, wichtig. Er wird mit irgendeiner Substanz genügender Reinheit und bekannten Kristallwassergehaltes bestimmt, wozu man am besten kristallisiertes reinstes Ammoniumoxalat, das theoretisch einen Wassergehalt von 12,7% aufweist, heranzieht. Der Wirkungswert bleibt für eine und dieselbe Kalziumkarbidmenge im gut abgeschlossenen Glas durch viele Monate hindurch konstant und muß nur gelegentlich überprüft werden. Die Bestimmung der entstehenden Menge Azetylen aus einer abgewogenen Menge Ammonoxalat geschieht in der gleichen

Weise wie die Wasserbestimmung mit der eigentlichen Probe. Man kann auf diese Weise nun ermitteln, wieviel Milliliter Azetylen 1 mg Wasser einschließlich aller Apparatefehler unter Normalbedingungen entsprechen. Es sei hier erwähnt, daß die Apparatefehler kaum ins Gewicht fallen, da man mit ein und demselben Karbid in verschiedenen Apparaturen praktisch gleiche Wirkungswerte erhält.

Arbeitsvorschrift. 50 bis 200 mg der Probe werden im Spitzröhrchen auf einer guten analytischen Waage oder nach unserer Arbeitsweise in den Wägebehelfen, wie Aluminiumlöffelchen, auf der Torsionswaage von *Hartmann* und *Braun*[4] eingewogen und das mit der Probe gefüllte Spitzröhrchen an die Apparatur angeschlossen und mit den vorgesehenen Sicherungsfedern gesichert. Man dreht nun das Karbid-Vorratsgefäß nach oben, läßt das Karbid in das Dosierungsgefäß einlaufen, schüttet dann die dosierte Menge zur Probe, jedenfalls aber so viel, daß das Gemenge beim Durchmischen, was durch leichtes Anklopfen an das Spitzröhrchen geschieht, tief grau verfärbt wird. Das innige Vermischen durch Schütteln und Klopfen ist durch die Druckschlauchverbindung ohne weiteres möglich. Es wird etwa die 3- bis 4fache Menge von Kalziumkarbid benötigt.

Nun setzt man das Spitzröhrchen durch Hochheben des Stativs in das konstant auf 105° gehaltene Universal-Heizkörperstativ, worauf augenblicklich die Azetylenbildung einsetzt. Um Verluste zu vermeiden, ist es notwendig, das Niveaugefäß mit dem Absinken des Quecksilbermeniskus von Zeit zu Zeit herabzusetzen, damit das Gas nicht unter Druck steht. Es ist sogar zu empfehlen, etwas Unterdruck einzuhalten, d. h. den Quecksilbermeniskus des Niveaugefäßes etwas tiefer zu halten. Ein Unterdruck von 1 bis 2 cm Quecksilber ist ohne Belang auf die Genauigkeit der Bestimmung. Die Entwicklung erfolgt in den ersten Minuten rasch und strebt später langsam dem Endpunkt zu, der schließlich am Stillstehen des Meniskus erkennbar ist.

Verschiedene Testversuche haben gezeigt, daß die Hauptentwicklung des Azetylens innerhalb der ersten 5 Minuten erfolgt. Es sind etwa 95 bis 99% des vorhandenen Wassers innerhalb dieser Zeit feststellbar. Der Endpunkt wird sicher nach 25 Minuten erreicht, so daß es sich auf alle Fälle für exakte Messungen empfiehlt, diese Zeit abzuwarten. Für Serienmessungen jedoch, wo man den Wassergehalt bereits ungefähr kennt, kann diese Zeit wesentlich herabgesetzt werden. Nach Ablauf der Entwicklungszeit liest man, wie üblich, bei Niveaugleichheit das Azetylenvolumen ab.

Zur Berechnung dient folgende Formel:

$$\text{Wassergehalt in Prozenten} = \frac{W \cdot V \cdot b \cdot 273}{10 \cdot e \cdot T \cdot 760},$$

wobei W den Wirkungswert des Karbids, V das abgelesene Gasvolumen, e die Einwaage in Gramm, T die absolute Raumtemperatur und b den Barometerstand bedeutet.

Sämtliche mikrochemische Glasapparaturen dieser Reihe liefert die Firma Paul Haack, Wien, IX., Garelligasse 4.

Literatur.

[1] *G. Gorbach* und *A. Jurinka*, Fette u. Seifen **51**, 129 (1944).
[2] *J. A. Jakowenko*, Z. Unters. Lebensmittel **49**, 360 (1925).
[3] *G. Gorbach*, Mh. Chem. **77**, 98 (1948).
[4] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 302 (1944).

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule in Graz.

Über einen Mikroautoklaven aus Glas.

Von

G. Gorbach.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. Januar 1949.)

Im Zusammenhang mit einer neuen Methodik zur Mikrostärkebestimmung in Lebensmitteln* hat sich die Notwendigkeit eines einfachen Mikroautoklaven ergeben, der gegenüber dem Mikrobombenrohr einige Vorzüge aufweist. Für dieses Mikrodruckgefäß wurde das in seiner Form schon so vielfach bewährte große Spitzröhrchen[1] in Gebrauch genommen, das nach Art des Papinschen Topfes einen Schliffaufsatz mit Sicherheitsventil erhielt. Die Abb. 1 gibt das Mikrodruckgefäß als solches und eingestellt in das Universalheizstativ[2] wieder. Die Schliffkappe trägt eine Kapillare, die möglichst eng sein soll. Die Schliffe und das Spitzröhrchen werden mit Hilfe einer Lochplatte und eines Ringes unter Zwischenlage eines Gummischutzes mit Hilfe von 3 Schrauben, die am Ring befestigt sind, aufgeschraubt, so daß der entstehende Innendruck nicht imstande ist, den Schliff hochzuheben. Auf die Kapillare kommt

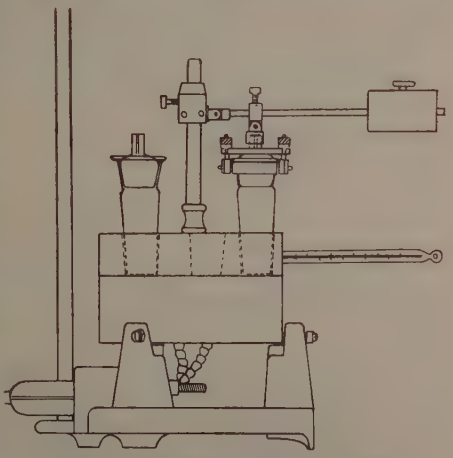

Abb. 1. Mikroautoklav auf dem Universalheizkörperstativ.

dann die Sicherheitsventilkappe. Diese ist in bekannter Weise auf dem Spitzröhrchenblock mittels einer Säule an einer beweglichen Laufschiene mit Laufgewicht angebracht. Mit letzterem kann man nach bekannter Weise den zulässigen Innenhöchstdruck regeln. Wird dieser Druck überstiegen, so wird das Ventil gehoben und dadurch ein Druckausgleich bewirkt, so daß es nicht zum Zerspringen des Spitzröhrchens kommen kann, wenn es zuvor auf Höchstdruck geeicht und aus einwandfreiem, besonders blasenfreiem Glas hergestellt ist. Der große Vorteil liegt in der Möglichkeit, den Druck, bei dem man arbeitet, aus dem Hebelarmverhältnis, dem Laufgewicht und dem Querschnitt der Kapillare berechnen zu können. Außerdem kann man während der Reaktion die Substanz betrachten und bei höheren Temperaturen arbeiten als dem Druck entspricht, da die Sustanz selbst im unteren Teil des Spitzröhrchens tatsächlich die Temperatur bekommt, die für die Ingangsetzung der Reaktion erforderlich ist, während der obere Teil kühler bleibt. Zur Vorsicht haben wir die Apparatur mit einem Schutzring aus Schmiedeeisen umgeben. Es hat sich aber gezeigt, daß das Spitzröhrchen beim Zerspringen staubfein zerkleinert wird und keine unmittelbare Gefahr besteht. Spitzröhrchen aus gutem und vor allem einwandfreiem, gasblasenfreiem Glas halten unter diesen Bedingungen erstaunlich hohe Drucke aus, so daß die meisten Reaktionen durchführbar sind. Auf dem Block können gleichzeitig fünf solche Druckspitzröhrchen mit Ventileinrichtungen aufgebracht werden, was für Serienversuche besonders wertvoll ist.

Das Druckspitzröhrchen führte zu einer raschen und eleganten Stärkebestimmung in Lebensmitteln.

Unsere Mikrogeräte sind zu beziehen bei der Firma Paul Haack, Wien IX, Garelligasse 4.

Literatur.

* Unveröffentlicht.
[1] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 302ff. (1944).
[2] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 112 (1944).

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule in Graz.

Über eine Spritzpipette.

Von

G. Gorbach.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. Januar 1949.)

Zum Waschen der Niederschläge werden die üblichen Spritzflaschen verwendet, die, von verhältnismäßig komplizierten und wenig praktischen Einrichtungen abgesehen, es nicht ermöglichen, die Menge des Waschwassers zu dosieren, was für einwandfreie Analysenergebnisse bei der Mikroanalyse oft besonders wichtig ist. Die Spritzflaschen haben außerdem noch den Nachteil, daß sie mit dem Mund betrieben werden, was, ab-

Abb. 1. Spritzpipette mit aufgestecktem Spritzballon.

gesehen von hygienischen Bedenken, auch bei giftigen Waschflüssigkeiten nicht ungefährlich ist. Die Spritzflaschen haben auch weiterhin den Nachteil, daß man nicht scharf spritzen kann, was besonders zum Entfernen von am Rand hängenden Niederschlägen wertvoll sein kann.

Diese Nachteile vermeidet eine im Institut entwickelte Mikro-Spritzpipette (Abb. 1). Die Flüssigkeit wird von oben her in die Pipette mittels eines kapillaren Fülltrichters in die Blase eingefüllt und dann der Spritzballon aufgebracht. Zweckmäßig besitzt das Meßrohr eine Teilung für Milliliter und Zehntelmilliliter. Durch Neigen der Pipette wird die Flüssig-

keit aus der Blase bis zu jener gewünschten Marke des Meßrohres einfließen gelassen. Die Einteilung des Volumens erfordert wenige Sekunden und ist weitaus leichter als das Dosieren mit den gebräuchlichen Pipetten. Auch als unkomplizierte Vorrats- und Meßeinrichtung für Reagenzien ist die neue Einrichtung sehr geeignet. Dafür besitzt die Pipette an der Blase zwei kleine Ausstülpungen als Füße, während der Spritzballon selbst als dritter Fuß dient. So können Reagenzien der verschiedensten Art am Arbeitsplatz vor Staub geschützt aufbewahrt und jederzeit griffbereit gehalten werden, was für Tüpfelreaktionen von besonderem Vorteil ist.

Die Spritzpipette ist bei der Firma Paul Haack, Wien IX, Garelligasse 4, erhältlich.

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule in Graz.

Niederschlagsbehandlung durch Zentrifugieren.

Von

G. Gorbach.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Januar 1949.)

Verschiedentlich ist dem Chemiker die Aufgabe gestellt, Kristallfällungen oder Niederschläge von der Mutterlauge, bzw. von der überstehenden Flüssigkeit zu befreien. Hierfür können verschiedene Methoden angewendet werden. Entweder dekantiert man von der ausgefällten Substanz, oder man filtriert sie. Für quantitative Zwecke ist vornehmlich das Filtrieren am Platz, das Dekantieren nur dort, wo der Niederschlag bedeutend schwerer ist als die überstehende Flüssigkeit, so daß die Abtrennung erleichtert ist. Für quantitative Arbeiten wird das Dekantieren nur selten möglich sein, wenn man nicht durch mechanische Mittel, etwa durch Zentrifugieren für die reine Abtrennung des Niederschlages sorgt.

Wie wir beim Ausbau unserer mikrochemischen Methodik für die Lebensmittelchemie[1] zeigen konnten, läßt sich das Zentrifugieren besonders dann vorteilhaft anwenden, wenn es sich um kleine Substanzmengen handelt. Aus diesen Gründen haben wir als Fällungsgefäße ausschließlich Spitzröhrchen im Gebrauch, die einen starken Rand besitzen und daher in jede Zentrifuge, ohne Zuhilfenahme der üblichen Schutzhülsen eingehängt werden können. Sie führen ihren Namen eigentlich zu Unrecht, da sie eine abgeflachte Spitze haben, so daß man den auszentrifugierten Niederschlag noch gut behandeln kann. Wir haben 2 Größen im Gebrauch. Das große Spitzröhrchen mit einer Länge von 6 cm und dem üblichen Eprouvettendurchmesser von etwa 16 mm und das sog. kleine, etwa 3 cm lange und 1 cm breite „Titrier"-Spitzröhrchen. Der Fassungsinhalt des größeren beträgt etwa 6 ml, der des kleineren etwa 3 ml. Diese Spitzröhrchen haben sich als Mikrogefäße ganz allgemein bewährt. Sie können, versehen mit Schliff, zu mancherlei Reaktionen Verwendung

finden. Für gravimetrische Zwecke sind die großen Spitzröhrchen im allgemeinen zu schwer und eignen sich nur dann, wenn große Mengen verarbeitet werden sollen. Sie wiegen aus dünnem Glas durchschnittlich etwa 3 bis 4 g, während die kleinen Spitzröhrchen aus dünnem Glas etwa 0,5 bis 1 g wiegen und sich als Wägegefäße sehr gut eignen. Der weite Einhängerand ermöglicht es, die Spitzröhrchen auch zwischen den Fingerkuppen zu transportieren, ohne daß die Oberfläche durch das Fett der Fingerkuppe beschmutzt würde. Außerdem verwenden wir Glasringe, die in die Spitzröhrchen eingehängt werden können und die gleichzeitig zum Transportieren der Spitzröhrchen, ohne sie zu berühren, verwendet werden können.

Die Niederschlagsbehandlung geht nun so vor sich, daß der gefällte Niederschlag zentrifugiert wird und dann in der Filtrierpipette[2] oder Filtrierglocke[3] die überstehende Flüssigkeit abgesaugt wird. Dabei wird darauf geachtet, daß man nicht bis zum Niederschlag hinunter absaugt, sondern etwas Flüssigkeit über dem Niederschlag bestehen läßt, um möglichst keinen Niederschlag einzusaugen. Dann gibt man das Waschwasser, bzw. die Waschflüssigkeit hinzu, rührt auf und zentrifugiert wieder, saugt die überstehende Flüssigkeit in ähnlicher Weise ab und wiederholt diesen Vorgang noch einmal, wonach man sicher sein kann, daß der Niederschlag genügend gewaschen ist.

Das Zentrifugieren hat nun den großen Vorteil, daß man ohne Filter arbeiten kann, wenn man dafür Sorge trägt, daß der Unterschied des spezifischen Gewichtes zwischen Flüssigkeit und Niederschlag genügend groß ist, was man in vielen Fällen durch Zugabe von Alkohol nach der Fällung erreichen kann. Weiterhin hängt die Abtrennung noch von der Schnelligkeit der Umdrehungszahl der Zentrifuge ab. Je höher die Umdrehungszahl, desto größer ist der Trenneffekt. Nun kommt dieser Forderung die Mikrochemie insofern entgegen, als man die leichten und wenig Luft verdrängenden Spitzröhrchen, in das Zentrifugengehänge eingehängt, mit hoher Tourenzahl laufen lassen kann. Wir haben festgestellt, daß ein großer Unterschied besteht, ob man in einer Zentrifuge die normalen Spitzröhrchen oder unsere kleinen Spitzröhrchen eingehängt hat. So ist es möglich geworden, mit verhältnismäßig schwachen Motoren, hochtourige Zentrifugen zu bauen. Die Abb. 1 gibt eine einfache Motorzentrifuge neuester Konstruktion wieder, bei der als Antrieb ein 20-W-Motor mit 5000 Touren vollkommen genügt, um selbst schwer zentrifugierbare Niederschläge abzuscheiden. Da die Spitzröhrchen frei im Gehänge hängen und die Gefahr des Abspringens des Glasrandes immerhin besteht, obwohl wir dies bei richtiger Auswaage der beiden Spitzröhrchen niemals festgestellt haben, ist die Zentrifuge mit einem Schutzgehäuse aus Aluminium versehen. Das freie Aufhängen der Spitzröhrchen hat auch den Vorteil, daß man sofort sehen kann, ob die

Probe auszentrifugiert ist, so daß man den Nachteil, daß die Probe beim Springen des Spitzröhrchens verloren sein könnte, gerne auf sich nimmt. Daß durch diese von uns geübte Methodik die Niederschlagsbehandlung zu einer Operation wird, die nur wenige Sekunden beansprucht, im Gegensatz zur umständlichen Filtration, braucht wohl kaum begründet werden.

Abb. 1. Mikro-Motorzentrifuge.

Ganz wird man die Filterstäbchen nicht entbehren können, besonders wenn es sich um leichte, besonders voluminöse Niederschläge handelt. Hier verwenden wir die von *Schwarz-Bergkampff*[4] eingeführten Papierfilterstäbchen, oder die im Handel üblichen Glas- und Porzellanfrittenstäbchen, bzw. für besondere Zwecke Asbestfilterstäbchen.[5] Aber auch dann kann man vielfach noch einen Teil des Niederschlages zum Absetzen bringen und dadurch die Filtration beschleunigen.

In letzter Zeit haben wir in der Erkenntnis, daß verhältnismäßig kleine Kräfte zum Betriebe solcher Mikrozentrifugen erforderlich sind, auch eine Handzentrifuge geschaffen, die bei großer Einfachheit eine erstaunliche Leistungsfähigkeit besitzt und ebenso geräuschlos läuft. Sie beruht auf dem Friktionsprinzip. Die Abb. 2 gibt schematisch eine solche Handzentrifuge wieder. In einem festen Rahmen ist das Antriebsrad untergebracht, das sich seitlich in den beiden Achsenstummeln verschieben läßt. In der gleichen Richtung dazu liegt die Zentrifugenachse, die ein Rädchen aus Leder aufweist. Unter der Achse ist in üblicher Weise das Zentrifugengehänge aufgeschraubt. Drückt man mit Hilfe des Hebels an das Friktionsrädchen, so wird die Zentrifuge in Bewegung gesetzt. Zum In-Schwung-Bringen sind verhältnismäßig noch große Kräfte erforderlich. Es ist daher manchmal notwendig, das Antriebsrad mit der einen Hand an das Leder zu drücken und mit der anderen Hand das Gehänge in Bewegung zu setzen. Nun gelingt es leicht, die Zentrifuge auf Touren zu bringen, da die Kräfte, die zur Beschleunigung erforderlich sind, nur

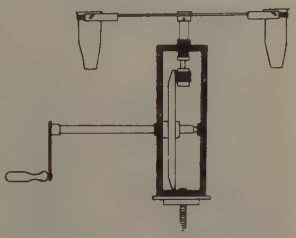

Abb. 2. Mikrozentrifuge mit Friktionsantrieb.

geringfügig sind und das mit Spitzröhrchen versehene Gehänge selbst die Funktion eines Schwungrades übernimmt. Bei entsprechend gewähltem Durchmesser von Antriebsrad und Rädchen der Zentrifugenachse, wobei das letztere möglichst klein gewählt werden soll, kann man Drehzahlen von 2000 bis 3000/min ohne weiteres erreichen.

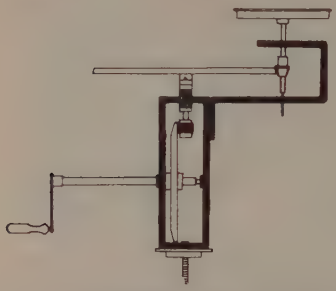

Abb. 3. Mikrozentrifuge mit Ultra-Zentrifugenaufsatz.

Für qualitative und mikroskopische Zwecke gelang es uns neuerdings bei der vorgenannten Zentrifuge ein einfaches Zusatzgerät zu schaffen, das erlaubt, leichte Kapillaren mit einer Drehzahl bis zu 40000 Umdrehungen zu behandeln (Abb. 3). An Stelle des Zentrifugengehänges wird eine Aluminiumscheibe mit starkem Wulst aufgesetzt, dessen Durchmesser so groß gewählt ist, daß ein kleines aufzusetzendes Lederrädchen in eine Umdrehungszahl von 30000 bis 40000 versetzt wird. Auf dieser lose laufenden Achse ist wegen des geringen Laufwiderstandes eine Blechschale aufgebracht, in die mittels Klammern die „Kapillaren" eingelegt werden können.

Mit Hilfe dieser Einrichtung, die bereits die Stelle einer einfachen Ultra-Zentrifuge einnehmen kann, lassen sich schwerstzentrifugierbare Niederschläge spielend zentrifugieren. Es ergeben sich übrigens auch neue Möglichkeiten der Niederschlagsbehandlung, die noch Gegenstand weiterer Mitteilungen sein werden.

Unsere Mikrogeräte sind zu beziehen bei der Firma Paul Haack, Wien IX, Garelligasse 4.

Literatur.

[1] *G. Gorbach*, Mh. Chem. **77**, 97 (1948).
[2] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 109 (1944).
[3] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 302 (1944).
[4] *E. Schwarz-Berkampff*, Z. analyt. Chem. **69**, 336 (1926).
[5] *G. Gorbach* und *M. Kostić*, Mikrochem. **23**, 176 (1937).

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule in Graz.

Eine Mikromuffel zum Universalheizstativ nach Gorbach.

Von

G. Gorbach.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Januar 1949.)

Zum Universalstativ nach *G. Gorbach*[1] wurde neuerdings eine Mikromuffel geschaffen, die es ermöglicht, Veraschungen und Verglühungen von Niederschlägen durchzuführen. Die Mikrochemie besitzt hier besondere Vorteile, da auf verhältnismäßig kleinem Raum hohe Temperaturen angewendet werden können. Es ist möglich geworden, durch Verwendung eines hochtemperaturbeständigen Chromnickeldrahtes der Firma *Böhler* dabei Temperaturen bis 1000° C zu erreichen. Das Verglühen kleiner Substanzmengen hat den Vorteil, daß man diese hohe Temperatur, die man nicht ohne Zunderbildung am Heizdraht verwenden kann, nur kurze Zeit benötigt, da die kleineren Substanzmengen in bedeutend kürzerer Zeit geglüht werden können. Die Muffel ist nach der Abb. 1 ohne weiteres verständlich; sie besteht aus zwei abhebbaren Teilen, der eigentlichen Mikromuffel, die als solche mit Hilfe eines passenden Ringes auf das Universalheizstativ nach *Gorbach* aufgesetzt werden kann und dem Deckel, der die Stromzuführung trägt. Ein Handgriff ermöglicht es, die beiden voneinander durch Abheben lösbaren Teile auch im Betrieb abzuheben. Der Strom ist erst

Abb. 1.

dann eingeschaltet, wenn die Kontaktstifte des oberen Teiles in die Kontakthülsen des unteren eingreifen. Der Kontakt selbst wird durch das Eigengewicht des Deckels gegeben. Die Stifte sind aus Ohmanit gefertigt, so daß sie kaum Zunderbildung zeigen und einen guten Kontakt gewährleisten. Die Auskleidung der Muffel besteht aus Schamotteringen, in die der eigentliche Heizkörper eingelegt ist. Die Schamotteringe haben je zwei gegenüberliegende Bohrungen, wodurch die Einführung eines Thermoelements zur Temperaturmessung bzw. die Luftzirkulation gegeben ist. Ein am photographischen Bild noch nicht dargestellter Ring ermöglicht es, diese Öffnungen mehr oder weniger zu schließen.

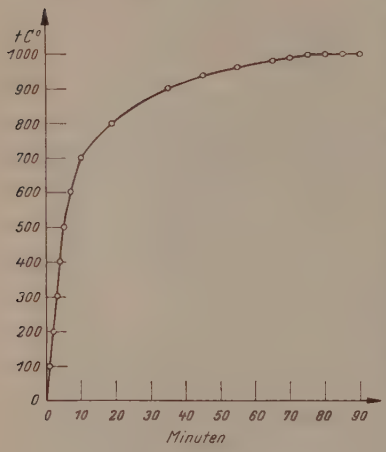

Abb. 2.

Für die Mikromuffel haben wir neben den üblichen Porzellantiegeln unsere Platintiegel in Gebrauch; diese haben eine Höhe von 7 mm, eine obere Weite von 13 mm und einen Fassungsinhalt von 0,5 ml, das Gewicht des Tiegels beträgt etwa 1 g.

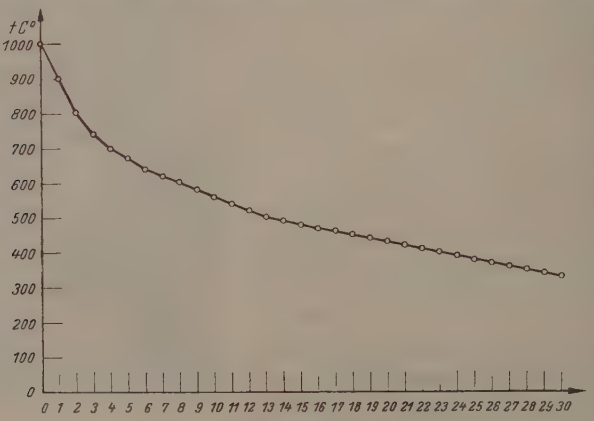

Abb. 3.

Die Brauchbarkeit der Mikromuffel wurde im Institut verschiedentlich nachgewiesen. Einige von Herrn *H. Spitzy* ermittelte Werte stellen dies unter Beweis.

Die Muffel wird am besten unter Verwendung eines Schiebewiderstandes (3,7 A, 75 Ω) betrieben, so daß die Temperatur je nach Notwendigkeit geregelt werden kann.[2]

Die graphischen Darstellungen in Abb. 2 und 3 geben die Anheiz- bzw. Abkühlzeit bei geschlossenem Deckel wieder. Der Vorteil der neuen Einrichtung besteht aber darin, daß man den Deckel im Betrieb abheben kann und die Muffel sich sofort stark abkühlt, so daß man bei wesentlich niedrigerer Temperatur die Mikromuffel mit neuen Proben beschicken kann. Dieser Wechsel ist besonders dann angenehm, wenn mehrere Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden müssen.

Die Temperaturmessungen wurden mit einem Platin-Rhodium-Thermoelement der Firma W. C. Heraeus G. m. b. H., Hanau, mit geeichtem Meßinstrument durchgeführt.

Bestimmung	Theoretisch	Gefunden (Mittelwert 3 Proben)
$BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$	14,75% Wasser	14,81% Wasser
Kalzium als $CaSO_4$	1,000 mg Ca	0,992 mg Ca
Eisen als Fe_2O_3	1,151 mg Fe	1,161 mg Fe

Literatur.

[1] Mikrochem. **31**, 116 (1944).

[2] Die Einrichtungen sind durch die Firma P. Haack, Wien, samt regelbarem Widerstand zu beziehen.

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule in Graz.

Silbernachweis in Silikaten.

Von

Alfred Woldan.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 20. Januar 1949.)

Anläßlich einer technischen Entwicklungsarbeit wurde ich von mineralogischer Seite (Herrn Prof. *R. Nacken**) aufgefordert, eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Silber in Silikaten neben Eisen auszuarbeiten.

Da der Nachweis des Silbers mittels *p*-Dimethylaminobenzylidenrhodanins infolge mangelnder Spezifität** nicht immer möglich ist, schien es zweckmäßig, eine Verbindung des Silbers heranzuziehen, die stark gefärbt und wasserlöslich wäre. Kämen ihr diese Eigenschaften auch noch in großer Verdünnung zu, so wäre damit gleichzeitig die Möglichkeit einer kolorimetrischen Bestimmung kleiner Silbermengen gegeben.*** Wenn schließlich die zur Herstellung der intensiv gefärbten Silberverbindung verwendeten Reagenzien für Silber spezifisch wären, hätte man damit auch die Möglichkeit, dieses Element neben den übrigen eindeutig festzustellen und mengenmäßig zu erfassen.

Nun ist ein tief orangefarbenes komplexes und wasserlösliches Silbersalz bekannt in Gestalt des von *Barbieri*[1] im Jahre 1912 dargestellten Tetrapyridino-Silber(II)-persulfats, dem die Formel $[AgII(C_5H_5N)_4]S_2O_8$

---

* Universität Frankfurt/Main.

** p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin reagiert auch mit: Au, Pt, Pd, Hg, Cu, Pb, Bi, Te.

*** Bisher wurde das Silber auf kolorimetrischem Wege bestimmt durch katalytische Reduktion von AgCl mit Hypophosphit; als Sulfid, Chlorid (nephelometrisch), Sulforhizinat, Hyposulfit; ferner mittels Dithizon. Literatur: *B. Lange*, Kolorimetrische Analyse. Berlin. 1941. — *A. Rüdisüle*, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, 1913—1936, 1. Nachtragsband, I. Abt. 1936.

zukommt, wobei das zweiwertige Silber mit dem ammoniakartig gebundenen Pyridin ein farbiges Komplexion bildet. Es wurde erhalten durch Zufügen einer halbgesättigten Lösung von Kaliumpersulfat zu einer Lösung von Silbernitrat und Pyridin, wobei orangefarbene Prismen von Tetrapyridino-Silber(II)-persulfat entstanden.†

Im folgenden soll nun gezeigt werden, wie dieses gefärbte Komplexsalz zur qualitativen und kolorimetrischen Analyse silberhaltiger Substanzen verwendet wurde.

Qualitativer Teil.

Zunächst wurde an Testlösungen die Grenze festgestellt, bis zu der Silber mittels Pyridins und eines löslichen Persulfats erfaßt werden konnte. Es zeigte sich dabei, daß das in kaltem dest. Wasser schwer lösliche Kaliumpersulfat für den qualitativen Silbernachweis weniger geeignet war als das leichter lösliche Ammoniumsalz, von dem eine gesättigte Lösung angewendet wurde. Letzteres Salz reagiert rascher und mit weit intensiverer Farbtönung als die Kaliumverbindung. Zum Vergleich der Reaktionsfähigkeiten wurde je 1 ml der Testlösungen* von Silbernitrat mit 3 Tropfen Pyridin und 1 ml Ammonium- bzw. Kaliumpersulfatlösung versetzt und die Zeit festgestellt, innerhalb deren die einzelnen Silberlösungen eine Gelbfärbung, hervorgerufen durch das entstandene Tetrapyridino-Silber(II)-persulfat, zeigten (s. Tabelle 1).

Tabelle 1.

Zeit in Minuten	1 γ Ag/ml		5 γ Ag/ml		10 γ Ag/ml		20 γ Ag/ml		100 γ Ag/ml		Anmerkung
	$K^{\cdot}$	$NH_4^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$NH_4^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$NH_4^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$NH_4^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$NH_4^{\cdot}$	
15			—	+	+	+	+	+	+	+	$K^{\cdot}$ = Kalium-persulfat
30	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
45	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	$NH_4^{\cdot}$ = Ammonium-persulfat
60	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
75	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	

Selbst nach 75 Minuten konnte also mit Kaliumpersulfat (übrigens auch mit Natriumpersulfat) 1 γ/ml Silber nicht mehr nachgewiesen werden, während das Ammoniumsalz innerhalb 30 Minuten 1 γ, nach nur 15 Minuten 5 γ Silber festzustellen erlaubte. Die Gelbfärbung wurde gegen eine Vergleichslösung beobachtet, die aus 1 ml dest. Wasser, 3 Tropfen

† Bei allen Versuchen wurde schwermetallfreies, destilliertes Wasser verwendet (nach *Stadler*).

* Diese enthielten je 1 ml 1 γ, 5 γ, 10 γ, 20 γ und 100 γ Ag.

Pyridin und 1 ml gesättigter Ammoniumpersulfatlösung (die drei Bestandteile wurden in dieser Reihenfolge ins Reagensglas gefüllt und gut durchgeschüttelt) hergestellt wurde. Der Unterschied der gelben Farbtönungen, je nach der Silbermenge, war sehr deutlich, und selbst 1 γ Silber zeigte gegenüber der farblosen Vergleichslösung eine deutlich zitronengelbe Färbung. Erst nach stundenlangem Stehen verwischten sich die Farbunterschiede der Lösungen, die 20 γ und 100 γ Silber je Milliliter enthielten, und zeigte auch die Vergleichslösung eine Gelbfärbung, hervorgerufen offenbar durch Oxydation des Pyridins. Damit war die Möglichkeit bereits angedeutet, Spuren von Silber auf kolorimetrischem Wege bestimmen zu können. Um den qualitativen Nachweis auch auf geringste Silbermengen auszudehnen, wurden die beiden Methoden nach *G. Skalos*, nämlich die sog. „Akroreaktion"[2] und die „Eintropfenreaktion"[3] verwendet. Mittels letztgenannter Methode konnte in einem Tropfen der Testlösung, die 1 γ/ml enthielt, nach stundenlangem Stehen noch eine deutliche Gelbfärbung, im Gegensatz zu einem analog behandelten, farblos gebliebenen Vergleichstropfen, beobachtet werden. Da 1 Tropfen 0,05 ml beträgt, können auf Grund der „Eintropfenreaktion" mithin noch Spuren von 0,05 γ Silber mit Sicherheit nachgewiesen werden. Da die Erfassungsgrenze bei der Anwendung von *p*-Dimethylaminobenzylidenrhodanin 0,38 γ beträgt, bei einer Empfindlichkeit* von 0,08, stellt also Pyridin im Verein mit Ammoniumpersulfat mit einer Erfassungsgrenze von 0,05 γ bei einer Empfindlichkeit von 1,0, ein hochempfindliches und — wie noch gezeigt werden wird — auch spezifisches Reagens auf Silber dar, dem nur das Dithizon an Empfindlichkeit gleichkommt, das jedoch den großen Nachteil zu geringer Selektivität besitzt.

Quantitativer Teil.

Die Erweiterung des Pyridin-Persulfat-Nachweises zu einer kolorimetrischen Silberbestimmung hing von der Frage ab, ob die gefärbte Lösung des komplexen Silbersalzes dem *Lambert-Beer*schen Gesetze gehorchen würde. Zur Entscheidung dieser Frage wurde in Lösungen von bekanntem Silbergehalt, ausgedrückt in γ/ml, die Komplexverbindung hergestellt und die entsprechende Extinktion bzw. Absorption mittels des *Lange*schen Universalkolorimeters gemessen. Die Werte wurden in einer Eichkurve festgehalten. Dabei stellte sich heraus, daß, entgegen der besseren Eignung des Ammoniumpersulfats für den qualitativen

---

* Die Empfindlichkeit E ist der Quotient von Flüssigkeitsvolumen v und Erfassungsgrenze y (in γ), also: $E = \frac{v}{y}$. Die größere Empfindlichkeit wird auf diese Weise durch eine größere Zahl ausgedrückt. Nähere Angaben s. bei *A. Schleicher*, Z. analyt. Chem. **121**, 86, 183, 184 (1941).

Silbernachweis, das Kaliumpersulfat sich für die kolorimetrische Silberbestimmung als günstiger erweist. Ammoniumpersulfat zerfällt bekanntlich in wäßriger Lösung allmählich in Schwefelsäure und Salpetersäure, während das Kaliumsalz keine Salpetersäure liefert, sondern nur Schwefelsäure. Um deren Wirkungen auf das Pyridin, das salzartig gebunden wird, aufzuheben, ist es auch notwendig, in alkalischer Lösung zu arbeiten. Andernfalls bekommt man ganz unbrauchbare Kurven.* Bei Verwendung von Ammoniumpersulfat in natronalkalischer Lösung verläuft die Reaktion mit Pyridin und Silbernitrat sehr stürmisch, auch bilden sich bereits bei Silberkonzentrationen von 3 γ/ml braunrote Niederschläge. Im Gegensatze dazu erhält man mit Kaliumpersulfat in natronalkalischer Lösung bei ruhiger und gleichmäßiger Entstehung der Farbnuancen und entsprechend regelmäßig ansteigenden Extinktionen eine brauchbare, allerdings gekrümmte Eichkurve. Dies gilt nur für Konzentrationen von 1,8 bis 18 γ/ml Ag. Unterhalb und oberhalb dieser Grenzen zeigt die Kurve einen unregelmäßigen Verlauf.

Für die Herstellung der Eichkurve wurde also folgender Vorgang eingehalten: In je einen 100-ml-Meßkolben wurden der Reihe nach eingefüllt: 47 ml dest. Wasser, 0,03 bis 0,3 ml der Silbernitratlösung, die im Milliliter 6000 γ Ag enthielt, ferner 2 ml gesättigte Natronlauge, 1 ml Pyridin und schließlich (bis zur Marke) etwa 50 ml gesättigte Kaliumpersulfatlösung. Für die Reaktion wurde, wie ersichtlich, stets eine etwa halbgesättigte Kaliumpersulfatlösung verwendet, in Übereinstimmung mit der Darstellungsweise des Silberkomplexes durch *Barbieri* (a. a. O.). Da aus Versuchen hervorging, daß die — auch temperaturempfindlichen — Extinktionswerte erst nach rund 30 Stunden, bei etwa 20° C, nach Ansteigen konstant bleiben, kann also erst frühestens 1 Tag nach dem Ansetzen einer Silberprobe mit Pyridin und Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung kolorimetriert werden, was zweifellos einen Nachteil der Methode darstellt (s. Tabelle 2). Bei Temperaturen über 20° C wird die Kurve schon nach ungefähr 20 Stunden konstant. — Gleichzeitig wurde auch eine Blindprobe angesetzt und

Tabelle 2.

Nach Stunden	10	30	60
Probe I mit E . .	0,068	0,109	0,070
„ II „ „ . .	0,117	0,175	0,175
„ III „ „ . .	0,140	0,217	0,217
„ IV „ „ . .	0,257	0,345	0,345
„ V „ „ . .	0,346	0,455	0,455
„ VI „ „ . .	0,404	0,520	0,520
„ VII „ „ . .	0,506	0,598	0,598

* Durch katalytischen Einfluß des Silbers wird das Kaliumpersulfat zersetzt, was sich auf die Bildung des gelben Silberkomplexes anscheinend stetig auswirkt, wie das Kurvenbild zeigt. Je größer die Ag-Konzentration, desto kleiner ist die Extinktion.

kolorimetriert, die, mit Ausnahme natürlich der Silbernitratlösung, dieselben Zusätze in gleichen Mengen enthielt. Dadurch wurde es möglich, die Extinktionen, die das oxydierte Pyridin zeigt, zu messen und diesen „Pyridinkoeffizienten" von den Extinktionen der Silberlösungen abzuziehen (s. a. weiter unten). In Tabelle 3 sind die den einzelnen Silberkonzentrationen entsprechenden Extinktions-(E)-werte zusammengefaßt, wobei der Pyridinkoeffizient, der den Wert $E = 0{,}005$ hatte, bereits abgezogen ist (wie auch bei den Werten der Tabelle 2). Die Eichkurve (Abb. 1) enthält dieselben Werte in graphischer Darstellung.

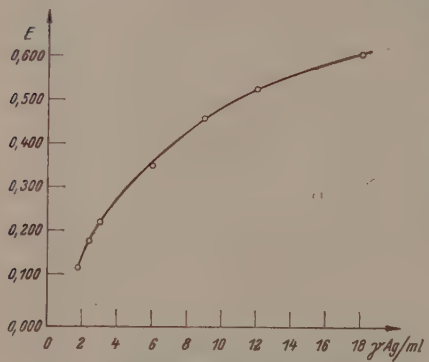

Abb. 1. Extinktionskurve des Tetrapyridino-Silber(II)-persulfats.

Tabelle 3.

Lösung Nr.	Konzentration des Ag in γ/ml	E
I	1,8	0,109
II	2,4	0,175
III	3,0	0,217
IV	6,0	0,345
V	9,0	0,455
VI	12,0	0,520
VII	18,0	0,598

Wie man aus Tabelle 3 und der Eichkurve ersehen kann, eignet sich die Lösung des Tetrapyridino-Silber(II)-persulfats tatsächlich in einem bestimmten Bereich für eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Silbermengen.

Wenn auch der Extinktionswert der Blindprobe nur gering ist, so muß letztere doch unbedingt angesetzt werden, da die Gelbfärbung des Pyridins, die durch die Einwirkung des Persulfats entsteht, mit steigender Temperatur zunimmt (ebenso wie auch das Silber bei zunehmender Temperatur mit Pyridin und Kaliumpersulfat unter Farbvertiefung reagiert). Dieser Umstand ist besonders im Winter, wo die Zimmertemperatur bisweilen großen Schwankungen unterliegen kann, von Wichtigkeit. Doch hat auch die Blindprobe nur dann eine gesicherte Grundlage, wenn auch das im Komplexion $[(AgII\,(C_5H_5N)_4)]^{\cdot\cdot}$ ammoniakartig gebundene Pyridin an der Erhöhung des Gesamtextinktionswertes, wie er unmittelbar am Kolorimeter abgelesen wird, beteiligt ist. Denn man könnte es andernfalls bei einer Probe unbekannten Silbergehaltes nicht rechtfertigen, den vollen Extinktionswert der Blindprobe von der Gesamtextinktion der Silberprobe abzuziehen. Zur Feststellung der tatsächlichen Verhältnisse wurde ein Versuch unternommen, der dahin zielte, eine etwaige Extinktions-

differenz bei zwei Lösungen von gleichem Gehalt* an der reinen Substanz $[AgII\ (C_5H_5N)_4]S_2O_8$ festzustellen, deren einer jedoch eine Messerspitze von Ammoniumpersulfat**, *** zwecks Oxydation des komplex gebundenen Pyridins zugesetzt wurde. Falls diese Oxydation tatsächlich erfolgte, mußte sie sich in einem höheren Extinktionswerte bemerkbar machen. Dies war auch wirklich zutreffend (s. Tabelle 4).

Tabelle 4.

Lösung Nr.	*E*	Anmerkung
I	0,042	Ohne Zusatz von Persulfat
II	0,045	Mit Zusatz von Persulfat

Nebenbei bemerkt, folgt auch oxydiertes Pyridin annähernd dem *Lambert-Beer*schen Gesetz, wie aus Extinktionsbestimmungen von Verdünnungen wäßrigen Pyridins, das in natronalkalischer Lösung mit halbgesättigter Ammoniumpersulfatlösung*** in Wechselwirkung gebracht worden war, hervorging.

Es wurde ferner untersucht, ob die Pyridin-Persulfatreaktion für Silber spezifisch wäre und man damit ein Mittel in der Hand hätte, dieses Element ohne Störung durch andere eindeutig nachzuweisen und mengenmäßig zu erfassen. Zur Klärung dieser Frage wurden von einer Reihe verschiedener Kationenlösungen je 4 ml mit 3 Tropfen Pyridin und 4 ml gesättigter Ammoniumpersulfatlösung versetzt und nach gründlicher Durchmischung eine gegebenenfalls auftretende Gelbfärbung mit einer Vergleichslösung zusammen beobachtet, die auf 4 ml dest. Wasser den gleichen Pyridin- und Persulfatzusatz enthielt. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse zusammengestellt. War die Salzlösung schon von vornherein gefärbt, wurde nur auf eine Änderung dieser Farbe geachtet. Trat eine solche nicht ein, wurde die Reaktion als negativ bezeichnet. Dieselbe Bezeichnung wurde auch bei ursprünglich farblosen Kationenlösungen angewendet, die nach dem Pyridin- und Persulfatzusatz farblos blieben.

* Jede der beiden Lösungen enthielt 0,016 g Silber.

** Nach Herstellung der Komplexverbindung und Zusatz von Ammoniumpersulfat zu der einen Lösung trat bei letzterer nach kurzer Zeit bereits eine schon mit bloßem Auge bemerkbare intensivere Gelbfärbung im Vergleich zu der anderen Lösung ein. Es erfolgte dann bei beiden Lösungen ein rapides Abblassen der Farbe, was offenbar, da freie Silberionen mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin nachweisbar waren, auf dem Zerfall des Komplexes beruhte; dieser ist nur bei überschüssigem Pyridin beständig.

*** Wegen schnellerer Erreichung der maximalen Extinktion und intensiverer Gelbfärbung wurde Ammoniumpersulfat statt Kaliumpersulfat verwendet.

Tabelle 5.

Element	Angew. ml	γ im ml	Farbe der Originallösung	Art der Reaktion	Anmerkung
Au	4	20	ganz schwach gelblich	negativ	
Pt	4	40	schwach gelblich	„	
Pd	4	40	gelb	„	
Rh	4	25	schwach bräunlichgelb	„	
Ir	4	25	farblos	vorübergehend Gelbfärbung	ist beim Ag nie der Fall
Ru	4	25	stark braun	negativ	
Os	4	25	farblos	„	
Fe	4	10	„	fast sofort Gelbfärbung	ist etwas bräunlicher als bei Ag
Mn	4	20	„	negativ	
Cr	4	20	„	„	
V	4	100	blaugrün	„	
Ti	4	20	farblos	„	
Al	4	2000	„	„	
Zn	4	10	„	„	
Pb	4	200	„	„	mit $K_2S_2O_8$; mit $(NH_4)_2S_2O_8$ weiße Trübung
Cu	4	1000	blau	„	
Sb	4	10900	farblos	„	
Mg	4	29	„	„	
Hg	4	—	„	„	
Cd	4	—	„	„	
Sn	4	—	„	weißer Niederschlag	SnO_2
Ni	4	—	hellgrün	negativ	
Co	4	—	rosa	„	
U	4	—	gelbgrün	„	
As	4	—	farblos	„	

Bei den letzten sieben Elementen wurden verdünnte Lösungen nicht näher bestimmter Konzentration benützt.

Nach 24 Stunden trat keine Änderung der Reaktion ein, die Vergleichslösung war gegenüber Pt, Pd, Rh, Ir und Os sogar intensiver gelb gefärbt, was bei Silber nie der Fall ist. Da die farblosen Kationenlösungen demnach nicht störend wirken, kann Silber neben ihnen eindeutig erkannt und kolorimetrisch bestimmt werden. Im Reagensglas wurde 1 γ/ml Silber neben je der gleichen Menge an Au, Pt, Ir, Os und Pb nachgewiesen. Dabei störten die Fremdelemente die gelbe Farbe der Silberkomplexverbindung in keiner Weise, die tagelang konstant blieb. Im Vergleich dazu blieben die mit Pyridin und Kaliumpersulfat versetzten Lösungen der anderen genannten Grund-

stoffe farblos. Selbst die vorübergehende Gelbfärbung bei Ir, bei Verwendung von Ammoniumpersulfat, verschwand nach einigen Stunden gänzlich, störte also nicht bei einer später vorgenommenen Extinktionsmessung. Übrigens reagiert Iridium mit Kaliumpersulfat nicht, wie Versuche ergeben.

Aus Tabelle 5 geht hervor, daß von allen diesbezüglich untersuchten Elementen nur das Eisen noch mit Pyridin und Ammoniumpersulfat reagiert. Kaliumpersulfat erzeugt eine schwächere Gelbfärbung, die sich aber durch eine leichte Braunstichigkeit von der zitronenfarbenen Gelbfärbung der Silberreaktion unterscheidet.

Nach Zugabe von Pyridin allein werden Eisen(II)-salzlösungen in verdünntem Zustande gelb gefärbt, aus konzentrierteren Lösungen fällt ein grüner Niederschlag aus. Eisen(III)-salzlösungen sind an sich und nach Zugabe von Pyridin und Ammoniumpersulfat bzw. Kaliumpersulfat gelb gefärbt; aus konzentrierteren Lösungen fällt Ferrihydroxyd aus. Soll demnach Silber neben Eisen kolorimetrisch bestimmt werden, müßte man letzteres in einem farblosen Komplex binden und auf solche Art der Einwirkung von Pyridin und Kaliumpersulfat entziehen. Da nun Oxalate, Weinsäure, Tartrate und Zitronensäure nur gelblich gefärbte Fe-Komplexverbindungen geben, mußte die Maskierung der Eisenfärbung durch Komplexfärbung mittels des sauren Kaliumfluorids erfolgen, wodurch Fe(III) bekanntlich in das farblose Komplexsalz $K_3[FeF_6]$ übergeführt wird. In dieser Bindung reagiert nun Eisen, wie festgestellt wurde, nicht mit Pyridin und Persulfat, im Gegensatz zum Silber, das eine analoge Verbindung $K[AgF_2]$ bildet, in der jedoch, wie die Versuche ergaben, das Silber sich mit Pyridin und Persulfat zum Tetrapyridino-Silber(II)-persulfat umsetzt. Auf diese Weise läßt sich also das Silber auch in Gegenwart von Eisen kolorimetrisch bestimmen, wenn auch, wie aus Tabelle 6 erhellt, dabei schon größere Abweichungen vom tatsächlichen Silbergehalt festzustellen sind. Es ist demnach jedenfalls ratsamer, das Eisen vor der Silberbestimmung zu entfernen.

Beleganalysen: Nachstehende Testanalysen (Tabelle 6) wurden zur Prüfung der Methode vorgenommen (unter Benützung der Eichkurve).

Tabelle 6.

Lösung Nr.	Zugesetztes Silber in γ/ml	Gefundenes Silber in γ/ml	Differenz in γ/ml	Fe-Zusatz in γ/ml
I	4,8	4,3	— 0,5	—
II	7,8	7,3	— 0,5	—
III	10,8	9,1	— 1,7	—
IV	15,0	13,6	— 1,4	—
V	9,0	6,9	— 2,1	—
VI	3,0	2,2	— 0,8	1
VII	6,0	8,1	+ 2,1	1
VIII	12,0	16,7	+ 4,7	1

Die Abweichungen sind verhältnismäßig groß. Nach den vorliegenden Erfahrungen kann die Reproduzierbarkeit der Werte sehr verbessert werden, wenn man sich einer Thermostateneinrichtung bedient. Eine solche stand mir in der letzten Kriegszeit, in der diese Arbeit ausgeführt wurde, leider nicht zur Verfügung.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode entwickelt, mittels Pyridins und eines wasserlöslichen Persulfats Silber nachzuweisen und zu bestimmen. Dabei erwies es sich, daß das Ammoniumpersulfat sich für die qualitative, das Kaliumpersulfat (in natronalkalischer Lösung) für die kolorimetrische Bestimmung am besten eignet. Mittels des erstgenannten Salzes konnten noch Spuren von 0,05 γ Silber ermittelt werden. Für die quantitative Bestimmung wurde eine Eichkurve für Silberkonzentrationen von 1,8 bis 18,0 γ/ml aufgestellt, die einen stetigen, in einem bestimmten Bereich dem *Lambert-Beer*schen Gesetz folgenden Verlauf zeigte. Damit ist eine Methode gegeben, um kleine Silbermengen auch in Gegenwart anderer Elemente eindeutig festzustellen und zu bestimmen.

Literatur.

[1] Gazz. chim. ital. **7**, 42 (1912); Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2424 (1927).
[2] Mikrochem. **31**, 263 (1943).
[3] Mikrochem. **32**, 233 (1944).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.

Notiz zur Verwendung von Kohlensäureschnee für die Stickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl.

Von

W. Schöniger.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 20. Januar 1949.)

Für die Mikro-Stickstoffbestimmung nach *Dumas-Pregl* wurde schon öfter die Verwendung von Kohlensäureschnee zur Entwicklung des Kohlendioxyds an Stelle des *Kipp*schen Apparats vorgeschlagen und mit Erfolg verwendet.

Nach *E. B. Hershberg* und *G. W. Wellwood*[1] wird fein zerstoßener Kohlensäureschnee in ein *Dewar*-Gefäß gegeben und dieses mit einem einfach durchbohrten Gummistöpsel verschlossen, in welchem ein T-Rohr aus englumigem dickwandigem Glas eingesetzt ist. An einer Seite dieses T-Stückes ist ein offenes Quecksilbermanometer angeschlossen, welches an einer bestimmten Stelle seitlich mit einer Papiermembran versehen ist. Diese hat die Aufgabe, bei einem bestimmten Überdruck (ungefähr 20 mm Hg) das überschüssige Kohlendioxyd entweichen zu lassen. An der zweiten Seite des T-Rohres ist das Verbrennungsrohr unter Zwischenschaltung eines Hahnes angeschlossen.

W. Zimmermann[2] hat diese Vorrichtung verbessert, indem er beim Manometer an Stelle der Papiermembran zwei hintereinander geschaltete Jenaer Glasfritten (Nr. 2 oder 3) verwendet. Zwischen beiden befindet sich Jodkohle, ebenso ist der offene Schenkel des Manometers mit Jodkohle abgedichtet, um jegliches Entweichen von Quecksilberdampf zu verhindern.

Seit geraumer Zeit wird im hiesigen Mikrolaboratorium das für die Stickstoffbestimmung nach *Dumas-Pregl* nötige Kohlendioxyd ebenfalls aus Kohlensäureschnee entwickelt. Da ein einmal gefülltes *Dewar*-Gefäß innerhalb weniger Tage aufgebraucht werden muß, wird man dieses Verfahren nur anwenden, wenn eine Serie von Stickstoffbestimmungen durchzuführen ist, wie auch schon *Zimmermann*[2] angibt.

Zum Einstellen eines Überdruckes von 15 bis 20 mm Quecksilbersäule wird die in der Abbildung gezeigte einfache Vorrichtung verwendet.

Die eine Seite des T-Rohres ist zu einer haarfeinen Kapillare ausgezogen, an der anderen Seite ist wie üblich ein Hahn angeschmolzen, dessen Küken in bekannter Weise zur Feineinstellung seitlich mit Einkerbungen versehen ist. Die Kapillare wird wie folgt hergestellt: Das Glasrohr wird in der Gebläseflamme zuerst unter schwachem Druck bei stetigem Drehen verdickt, bis der innere Durchmesser des Rohres ziemlich verengt, aber noch deutlich erkennbar ist. Dann wird das Rohr aus der Flamme entfernt und unter ständigem Drehen zu einer engen Kapillare ausgezogen, welche ungefähr 100 bis 120 mm lang sein soll.

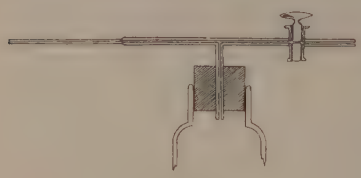

Abb. 1.

Zur Einstellung der Kapillare wird nun, nachdem man das *Dewar*-Gefäß (eine handelsübliche Thermosflasche mit engem Hals und 500 oder 750 ccm Inhalt) mit zerstoßenem Kohlensäureschnee gefüllt hat, der Entwickler an ein offenes Quecksilbermanometer angeschlossen. Man wartet einige Zeit ab, bis der Druckausgleich erfolgt ist. Ist der angezeigte Überdruck höher als 20 mm, so wird die Kapillare so lange verkürzt, bis sie gerade für den geforderten Überdruck stauend wirkt. Nach zweistündigem Stehen ist das entwickelte Kohlendioxyd luftfrei. Wie schon *W. Zimmermann*[2] mitteilt, ist es zweckmäßig, den Entwickler am Abend vor einer Analysenserie mit Kohlensäureschnee zu füllen, so daß am nächsten Tag sofort mit den Bestimmungen begonnen werden kann. Eine mit Kohlensäureschnee gefüllte, 500 ccm fassende Thermosflasche reicht je nach der Güte des Vakuums des Gefäßes für 2 bis 3 Tage.

Literatur.

[1] *E. B. Hershberg* und *G. W. Wellwood*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 303 (1937).

[2] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 42 (1943).

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Graz.

Zur Gutzeitschen Arsenprobe.

Von

R. Fischer und **T. Langhammer.**

(Eingelangt am 11. Februar 1949.)

Gegen die wegen ihrer Einfachheit bestechende Gutzeitsche Arsenprobe wurden wegen ihrer Unzuverlässigkeit des öfteren Vorwürfe erhoben (*Poleck* und *Thümmel*[1]), auch nachdem das ursprünglich verwendete Silbernitratpapier gegen Quecksilberbromidpapier ausgetauscht worden war (*Smith*[2]). Daß Watte und Glaswolle zersetzend auf den Arsenwasserstoff wirken können, wiesen *Lockemann*[3] und *Hefti*[4] nach. Siehe dazu auch *Beck* und *Merres*[5] hinsichtlich der Bleiacetatwatte. Über Störungen durch organische Körper, Sulfide, Nitrite, Chlor usw. berichtet *Pien*[6]. In vielen Fällen wird heute dem *Marsh*schen Apparat der Vorzug gegeben, obwohl er komplizierter in der Handhabung ist.

Im folgenden wurde der Versuch gemacht, die Gutzeitsche Probe eindeutiger zu gestalten, besonders mit Rücksicht auf Antimon, phosphorige Säure, Schwefel, Selen, Tellur. Unter Verzicht auf Watte und Glaswolle wurde die Reinigung des Arsenwasserstoffes durch eine Glassinterplatte besorgt. Ein Preglsches Mikrofilter wurde mittels Glasschliff auf einer Eprouvette oder einem Erlenmeyerkolben von 100 ccm Inhalt befestigt. Über der Öffnung des Mikrofilters wurde das Quecksilberbromidpapier gebreitet und mit einem darübergestülpten Mikrobecher fixiert. Die Glasfritte G_1 oder G_2 dient hauptsächlich als Luftfilter, könnte aber auch, wenn nötig, mit Bleiacetatlösung befeuchtet werden. Meist beschränken wir uns darauf, in das Mikrofilter ein Scheibchen Papier mit Bleiacetat getränkt als Indikator für Schwefelwasserstoff einzuführen. Das zur Wasserstoffentwicklung verwendete Aluminium oder Zink ist auf Arsen und Antimon zu prüfen und soll frei von Eisen sein (*Koslowsky* und *Nikolajewa*[7]).

In den folgenden Versuchen machten wir uns einmal die bekannte Tatsache zunutze, daß aus Arsen-III und auch Phosphor in alkalischem

Medium durch Natronlauge und Aluminium Arsenwasserstoff in Freiheit gesetzt wird, während dies bei den übrigen Substanzen nicht der Fall ist. Außerdem konnten wir durch Reduzieren, bzw. Oxydieren und darauffolgender Wasserstoffentwicklung die Probe spezifisch gestalten. Als Reduktionsmittel verwendeten wir eine Titan-3-chloridlösung in Salzsäure für saures Milieu: Durch Zugabe einiger Tropfen Titan-3-choridlösung und kurzes Aufkochen wird Arsen-V in Arsen-III verwandelt; dasselbe gilt natürlich für Antimon. *Gotthelf*[8] reduziert mit schwefliger Säure, arbeitet jedoch immer in saurem Medium.

Als Oxydationsmittel diente Wasserstoffperoxyd: Man gibt einige Tropfen zu, läßt stehen, erhitzt und vertreibt durch Kochen das überschüssige Wasserstoffperoxyd. Es konnte die störende phosphorige Säure (auch der elementare Phosphor) in Phosphorsäure umgewandelt werden. Ebenso Arsen-III in Arsen-V und Antimon-III in Antimon-V.

Die bei der Gutzeitschen Probe reagierenden, bzw. auf dem Quecksilberbromidpapier einen rötlichgelben Fleck liefernden Stoffe sind:

1. Mit Zink und Schwefelsäure positiv:

Arsen-III, Arsen-V, Antimon-III, Antimon-V, phosphorige Säure, Phosphor, Schwefel, Selen, Tellur.

2. Mit Aluminium und Natronlauge positiv:

Arsen-III.

3. Keinen Fleck liefern mit Aluminium und Natronlauge:

Arsen-V, Antimon-III, Antimon-V, phosphorige Säure, Schwefel, Selen, Tellur.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich Arsen-III aus der Lösung mittels Aluminium und Natronlauge quantitativ entfernen läßt, können an Hand der mitgeteilten Eigenschaften folgende Gemische analysiert werden:

Arsen-III, Antimon neben phosphoriger Säure: Man alkalisiert mit Natronlauge, setzt Aluminium (arsen- und eisenfrei) zu und erwärmt etwas: ein entstehender Fleck auf dem Quecksilber-2-bromidpapier deutet auf Arsenwasserstoff aus *Arsen-III*. Man läßt ausreagieren, bis ein frisch aufgelegtes Quecksilberbromidpapier keine Reaktion mehr zeigt, filtriert von Aluminium ab, sodann wird angesäuert und durch Versetzen und Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert. Man kocht auf, setzt Zink und Schwefelsäure zu, und erhält auf dem Papier einen Fleck bei Vorhandensein von *Antimon*.

Arsen-V, Antimon neben phosphoriger Säure: Man erhitzt mit Titan-3-chlorid, wodurch das Arsen-V zu As-III reduziert wird. Nach Alkalisieren mit Natronlauge und Aluminiumzusatz positive Reaktion auf *Arsen-III*, man läßt ausreagieren, filtriert von Aluminium ab, säuert an und kocht mit Wasserstoffperoxyd zur Oxydation der phosphorigen Säure und erhält mit Zink und Schwefelsäure positive Reaktion auf *Antimon*.

Arsen-III und phosphorige Säure lassen sich finden, indem man mit Aluminium und Natronlauge das *Arsen-III* nachweist und ausreagieren läßt, vom Aluminium abfiltriert und mit Schwefelsäure und Zink durch den Phosphorwasserstoff die Phosphorsäure nachweist.

Ist ein Gemisch von *Arsen-III*, *Arsen-V*, *Antimon (Selen, Tellur) neben phosphoriger Säure und Schwefel* bzw. Sulfiden nachzuweisen, dann verfährt man in folgender Weise:

Die Probe wird mit Natronlauge und Aluminium versetzt:

A. Es entsteht ein Fleck:

Arsen-III,

der Arsenwasserstoff wird weggekocht, vom Aluminium abfiltriert, angesäuert und mit Wasserstoffperoxyd oxydiert (phosphorige Säure geht über in Phosphorsäure). Hernach wird ein Bleiacetatpapier dazwischengeschaltet und mit Zink und Schwefelsäure versetzt; bleibt das Bleipapier weiß, deutet ein Fleck auf dem Quecksilberbromidpapier auf *Antimon*. Geringe Mengen Schwefelwasserstoff werden durch das Papier wohl zurückgehalten, die Empfindlichkeit dieses Nachweises wird kaum beeinflußt. Im Notfall verwendet man zwei oder drei Bleipapiere, wobei das oberste weiß bleiben muß, oder man verwendet Bleiacetatwatte (Watte mit etwa 50% Bleiacetatlösung getränkt), die wohl die Empfindlichkeit auf etwa 6 γ hinaufsetzt, was aber meist keine große Rolle spielt.

B. Es entsteht mit Aluminium und Natronlauge kein Fleck:

Probe wird abfiltriert, angesäuert und mit Titan-3-chlorid erhitzt: Arsen-V geht über in Arsen-III; nun alkalisiert man mit Natronlauge und setzt Aluminium zu. Positive Reaktion deutet auf *Arsen-V*. Man läßt ausreagieren, säuert an und erhitzt mit Wasserstoffperoxyd; dadurch wird die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert und unschädlich gemacht. Nunmehr erhält man mit Zink und Schwefelsäure das *Antimon*. Vor dieser Behandlung ist ebenfalls das Bleipapier vorzuschalten, siehe bei A.

Fällt Probe B negativ aus und behandelt man die ursprüngliche Flüssigkeit mit Zink und Schwefelsäure, so ist bei positivem Ausfall die *phosphorige Säure* nachgewiesen. Selen und Tellur reagieren wie Antimon.

Zur Prüfung auf *elementaren Phosphor neben Antimon und Arsen* schließt man, wie bekannt, die Probe mit einem Silbernitratpapier ein: Dunkelfärbung deutet auf Phosphor. (Schwefelwasserstoff muß durch Bleipapier ausgeschaltet werden!) Will man daneben Arsen und Antimon nachweisen, oxydiert man mit Wasserstoffperoxyd: Der Phosphor und auch die etwa vorhandene phosphorige Säure wird zu Phosphorsäure oxydiert. Man kocht auf, setzt Titan-3-chlorid zu und erhitzt. Das gebildete *Arsen-III* kann nun mit Kalilauge im Überschuß und Aluminium

nachgewiesen werden. Gelbroter Fleck! Man läßt ausreagieren, filtriert und weist mit Schwefelsäure und Zink *Antimon* nach. (Vorsicht wegen Schwefelwasserstoff wie oben.) Die Empfindlichkeit der Probe bei Arsen und Antimon beträgt bei unserer Versuchsanordnung im sauren Milieu 1 γ, im alkalischen 2 γ.

Der Vollständigkeit halber zeigt folgende Tabelle das Verhalten des Quecksilber-2-bromid-Fleckes gegen zwei Flüssigkeiten, Ammoniak und Alkohol.

Flüssigkeit	Arsen	Antimon	phosphorige Säure	Schwefel, Selen, Tellur
Ammoniak	Fleck: grau-schwarz	detto	ändert nicht	wird dunkler
Alkohol	Fleck: ändert nicht	verschwindet oder wird heller	ändert nicht	ändert nicht

Auch auf diesem Wege ist unter Umständen eine Unterscheidung möglich, Schwierigkeiten treten aber hier auf, wenn eine von beiden Komponenten im Überschuß vorliegt.

Zusammenfassung.

Die Gutzeitsche Arsenprobe wird einer genauen Prüfung unterzogen und unter Verwendung von Titan-3-chlorid und Wasserstoffperoxyd die Eindeutigkeit der Probe wesentlich erhöht, so daß *Arsen* und *Antimon (Selen, Tellur) neben phosphoriger Säure, Schwefel* (H_2S bzw. Sulfiden) und *Phosphor* einwandfrei nachgewiesen werden können:

Die Probe wird mit Natronlauge und Aluminium versetzt, es bildet sich auf dem Quecksilberbromidpapier, das sich auf einem in eine Eprouvette gesteckten Preglschen Mikrofilter befindet

a) ein Fleck: Arsen-III.

Ausreagieren lassen, filtrieren, ansäuern und Wasserstoffperoxyd zusetzen: phosphorige Säure → Phosphorsäure, kochen; mit Zink und Schwefelsäure gibt Antimonwasserstoff einen Fleck (ebenso Selen, Tellur); Bleiacetatpapier vorschalten wegen des Schwefelwasserstoffs!

b) kein Fleck:

Mit Titan-3-chlorid erhitzen, Arsen-V → Arsen-III, mit Natronlauge und Aluminium → Arsenwasserstoff, ausreagieren lassen, ansäuern, Wasserstoffperoxyd dazu, phosphorige Säure wird zu Phosphorsäure, mit Zink- und Schwefelsäure → Antimonwasserstoff, (Vorschalten von Bleipapier auf Schwefelwasserstoff), wenn alles negativ, kann in *ursprünglicher* Probe mit Zink und Schwefelsäure die phosphorige Säure erkannt werden: Fleck!

Elementarer Phosphor neben Arsen und Antimon:

Probe mit Silbernitratpapier einschließen, falls Dunkelfärbung, ist Phosphor nachgewiesen (Schwefelwasserstoff durch Bleipapier ausschalten). Dann mit Titan-3-chlorid das Arsen-V in Arsen-III überführen, erwärmen, mit Natronlauge und Aluminium versetzen, *Arsenwasserstoff*, ausreagieren lassen, filtrieren, dann mit Schwefelsäure und Zink → *Antimonwasserstoff*.

Literatur.

[1] *Th. Poleck, K. Thümmel*, Archiv der Pharmazie **222**, 1 (1884).
[2] Smith, United States Departement of Agriculture, Bureau of Chemistry, Circular **102**, 5 (1907).
[3] *G. Lockemann*, Z. angew. Chem. **18**, 491 (1905).
[4] *Hefti*, Dissertation, Zürich 1907. Z. analyt. Chem. **67**, 159 25/26.
[5] *K. Beck* und *Merres*, Arb. Kais. Gesundheitsamt **50**, 38 (1907).
[6] *Pien*, Z. analyt. Chem. **94**, 322 (1933).
[7] *Koslowsky* und *Nikolajewa*, Jber. Pharmazie (1941).
[8] *A. Gotthelf*, Pharmaz. Zentralhalle **44**, 914 (1903).

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Graz.

Identifizierung von Metallen durch Brechungsindex-Bestimmung der mit organischen Reagenzien erhaltenen Fällungen.

Von

R. Fischer und **T. Langhammer.**

(Eingelangt am 11. Februar 1949.)

Organischen Metallreagenzien begegnen wir sowohl in der quantitativen (*Prodinger*[1]) als auch in der qualitativen Analyse. Bei letzterer kennt man eine Anzahl von Reagenzien, die meist nur selektiv sind, jedoch unter Einhaltung bestimmter Bedingungen mehr oder weniger spezifisch werden. Häufig sind die erhaltenen Fällungen amorph, oft handelt es sich um Farblacke. Kristallisierte Fällungen sind nicht allzu häufig und lassen, da sie meist unschmelzbar sind, keine weitere Identifizierung mittels der Eutektika oder des Schmelzpunktes zu.

In der folgenden Arbeit wurde nun der Versuch unternommen, Fällungen von Metallsalzen mit organischen Reagenzien mit Hilfe des Brechungsindex zu identifizieren: Die getrocknete Fällung wurde in eine höher brechende, die Kristalle nicht lösende Immersionsflüssigkeit eingebettet und letztere in der Mikroküvette (*Fischer*[2]) so lange erhitzt, bis Kristalle und umgebende Flüssigkeit den gleichen Brechungsindex haben. (Bekanntlich nimmt der Brechungsindex einer Flüssigkeit beim Erhitzen ab, und zwar bei Methylenjodid um etwa 0,0006 Einheiten pro 1°.) In dieser Weise haben *Fischer* und *Kocher*[3, 4] bereits den Brechungsindex von Flüssigkeiten und von Mineralien bestimmt. Während nach diesem Verfahren der Brechungsindex selbst aus einer Kurve abgelesen wird, verzichten wir hier auf die Berechnung des n_D. Es genügt nämlich die erhaltene Temperatur als Kennzahl zur Identifizierung völlig. Was nun die Reagenzien betrifft, so wird man in diesem Falle auf spezifische Reagenzien zum Teil verzichten können. Im Gegenteil, man wird je nach der Fragestellung selektiven, zur Vorprobe auch unspezifischen Reagenzien den Vorzug geben. Da bisher mit Gemischen nicht gearbeitet wurde, handelt es sich vorerst um die Feststellung eines Metalls, und da ist es zweckmäßig, mit einem einzigen Reagens möglichst viele Metalle

zu umfassen. Zur näheren Charakterisierung wird man allerdings noch 2 bis 3 selektive Reagenzien verwenden, und es ist die Analyse eines Gemisches aus zwei Komponenten dann möglich, wenn die beiden Metalle mit zwei verschiedenen selektiven Reagenzien Fällungen ergeben.

Probelösung und Reagens werden in einem Röhrchen oder auf dem Objektträger im Probetropfen zusammengebracht und die erhaltene Fällung in üblicher Weise mittels Filtrierpapierstreifens kurz gewaschen und getrocknet. Das Waschen braucht lange nicht so sorgfältig zu erfolgen, wie etwa bei nachfolgender Mikro-Schmelzpunktbestimmung, da Reste von Reagens so lange nicht stören, als sie nicht in Krusten den Kristall bedecken. Es können auf diese Weise auch in Wasser relativ leicht lösliche Verbindungen mit unserer Methode analysiert werden. Vom getrockneten Niederschlag wird nun eine Spur in eine Mikroküvette gebracht, die passende Immersionsflüssigkeit eingefüllt und die Mikroküvette in üblicher Weise im geschlitzten Metallobjektträger auf dem Mikro-Schmelzpunkts-Apparat nach *Kofler* erhitzt. Man beobachtet nun die *Becke*sche Linie und liest dann die Temperatur ab, wenn Kristalle und Flüssigkeit gleich brechen. Als Beleuchtung dient Natriumlicht (Osram Natrium 300 U), um undeutliche Ablesung infolge Dispersion zu vermeiden. Was die Beobachtung der *Becke*schen Linie betrifft, so ist darauf aufmerksam zu machen, daß das *Verschwinden* derselben, z. B. beim Erhitzen, bzw. Heben des Tubus, wohl einwandfrei zu beobachten ist, das *Wiederkommen* auf der Innenseite der Kristalle aber wohl infolge ihrer Kleinheit nicht immer so deutlich sichtbar wird, wie man es sonst gewohnt ist. Die Ablesung ist jedoch trotzdem gut durchführbar. Auf diese Weise erscheint das Metall genügend charakterisiert.

Zu den beiden Immersionsflüssigkeiten, die natürlich jeweils höher brechen müssen als die zu analysierende Fällung, ist folgendes zu bemerken: In erster Linie kommt Methylenjodid mit $n_D = 1{,}74$ in Betracht. Die Substanz ist meist dunkelbraun gefärbt und wird durch Destillation im Vakuum (15 mm Hg) bei 120° gereinigt oder einfach mit ein paar Körnchen Thiosulfat unter mehrmaligem Umschütteln 1 bis 2 Stunden stehen gelassen. Nach erfolgter Entfärbung wird abfiltriert.

Die gelbliche Flüssigkeit wird nun mittels Glaspulver von bestimmtem Brechungsindex geprüft, d. h. die entsprechenden Temperaturen der n_D-Gleichheit bestimmt:

Glaspulver: $n_D = 1{,}7400$ bei 31° Gleichheit mit Methylenjodid,
$n_D = 1{,}7174$ bei 60°,
$n_D = 1{,}6889$ bei 97°,
$n_D = 1{,}6718$ bei 121,5°,
$n_D = 1{,}6593$ bei 139,5°.

Einige Fällungen zeigten bereits bei Zimmertemperatur einen höheren Brechungsindex als das Methylenjodid. Nach mehreren Versuchen mit anderen Flüssigkeiten und Gemischen, wie z. B. Piperin und Arsen-3-jodid, Antimon-3-jodid, wurde Methylenjodid und Schwefel verwendet. Das Methylenjodid-Schwefel-Gemisch wurde durch Erwärmen von Methylenjodid und reinstem Schwefel im Überschuß am Wasserbad hergestellt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde vom abgeschiedenen Schwefel abgegossen und diese gesättigte klare Lösung verwendet: Auch hier wurde wie oben geprüft:

Methylenjodid und *Schwefel*:

Glaspulver: $n_D = 1{,}8052$ bei 88° Verschwinden der *Becke*schen Linie,
$n_D = 1{,}7552$ bei 166° „ „ „ „ .

Die bei den Fällungen erhaltenen Kristalle sind, wie zu erwarten, sämtlich doppelbrechend. Es beläuft sich die Differenz zwischen α' und γ' z. B. beim Kupfer-Anthranilat auf etwa 0,04, ist also sehr hoch. (Die Messung wurde in freundlicher Weise von Herrn Professor Dr. *H. Heritsch*, Vorstand des Mineralogischen Instituts, durchgeführt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.)

Es bestände nun die Möglichkeit, die n_D-Bestimmung mittels Polarisator in orientierter Stellung der Kristalle durchzuführen. Infolge der Kleinheit wäre jedoch eine exakte Einstellung der Schwingungsrichtung der Kristalle nicht gut möglich, der Fehler einiger Bogengrade würde sich stark auf die Genauigkeit auswirken. Es wurde daher versuchsweise der andere Weg beschritten und auf Einschaltung des Polarisators verzichtet, jedoch mit Rücksicht auf die Dispersion im monochromatischem Licht (Natriumlampe) gearbeitet. Da die Wachstumstendenz, bzw. die Aufwuchsfläche bei Einhaltung der im folgenden erwähnten Fällungsbedingungen immer dieselbe zu sein scheint und es sich meist um blättchenförmige oder kurze stäbchenförmige Kristalle handelt, die immer gleich orientiert liegen (α-längs) erhielten wir innerhalb der Fehlergrenzen von etwa $\pm 2°$ gut reproduzierbare Werte. Falls etwa einzelne Kristalle in Richtung γ-längs vorliegen sollten, so scheiden diese bei der Bestimmung schon dadurch aus, daß z. B. beim Kupfer-Anthranilat infolge der n_D-Differenz $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}04$ die Temperaturdifferenz gegen 70° betragen würde und daher weit außerhalb der möglichen Werte liegt; es wurden solche Werte auch nie beobachtet. Eine Löslichkeit der Kristalle in Methylenjodid oder Methylenjodid und Schwefel, die der Methode hinderlich wäre, wurde bei unseren Fällungen nicht festgestellt.

Von den Metallen wurden in erster Linie toxikologisch einigermaßen wichtige ausgewählt, wie z. B.: Selen, Tellur, Zink, Zinn, Blei, Cadmium, Kobalt, Nickel, Quecksilber, Kalium, Kupfer, Aluminium, Eisen, Wis-

muth, Natrium, Mangan, Silber, Barium, Chrom, Antimon. Die genannten Metalle wurden in einer 1‰igen Lösung ihrer Salze verwendet.

Die Reagenzien und ihre Anwendung:

(Die Niederschläge wurden vor der n_D-Bestimmung bzw. dem Einschließen in Methylenjodid oder Methylenjodid + Schwefel bei 105° getrocknet. Die Zahl nach *Me* und *Me* + *S* gibt jeweils die Temperatur der n_D-Gleichheit an.)

Anthranilsäure:

Reinigung des käuflichen Produktes, gelöst in Chloroform, über Aluminiumoxyd. Die Verunreinigungen werden zurückgehalten. 0,5 g wurden in 10 ccm 2-*n*-Natronlauge gelöst und nach dem Filtrieren auf 100 ccm verdünnt. Hernach Zusatz von wenig freier Anthranilsäure, so daß die Lösung schwach sauer reagiert. Schwach gelbliche Färbung.

Reaktionen.

Zinkacetat in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung kristalliner Niederschlag (MiFp um 336° unter Z.) in Me: 125°.

Cadmiumacetat ebenso gefällt (MiFp über 300°) Me: 135°.

Kobalt-2-sulfat: Fällung der nicht zu sauren Lösung in der Siedehitze, kristallin (MiFp über 300°) Me: 115°.

Nickelsulfat: neutrale oder essigsaure Lösung in der Siedehitze kristallin, *Becke*sche Linie nicht zu beobachten.

Kupfersulfat in der Siedehitze (MiFp 285°, Verkohlung) Me: 115°.

Bleinitrat neutrale Lösung, Fällung in der Kälte, zuerst amorph, dann kristallin (MiFp 154°) Me + S: 90°.

Quecksilbernitrat neutrale Lösung, Fällung in der Kälte kristallin, (MiFp über 300°) Me + S: 88°.

Pikrolonsäure:

Merck-Präparat in gesättigt wäßriger Lösung, etwa 0,01 normal.

Calziumsalze in der Wärme mit Reagens versetzen, wenn kristallin, abfiltrieren, vielflächige wasserhaltige Kristalle, die *ohne* vorheriges Trocknen einen MiFp unscharf gegen 220 bis 250° zeigen. (*Fischer*[5]) Me: 156°.

Strontiumsalze ergeben gleich aussehende, wasserhaltige vielflächige Kristalle, die ohne vorheriges Trocknen im Gegensatz zu dem Calziumpikrolonat verkohlen, d. h. keinen Fp zeigen. Me wie für Calzium bei 156°.

Bariumsalze ergeben feine lange Nadeln, die sich beim Erhitzen bei 130 bis 140° krümmen, aber keinen deutlichen Fp. zeigen (Entweichen von Wasser?).

Magnesiumsalze ergeben auch Nadeln, MiFp unscharf um 260°. Der Brechungsindex dieser beiden Verbindungen konnte nicht festgestellt werden.

Bleinitrat annähernd neutral, Fällung (Nadeln) in der Hitze, MiFp 253° u. Z. Me + S: 153°.

Salicylaldoxim:

Reagens (MiFp 52°) in wenig Alkohol lösen und mit Wasser bei 80° zu 1% Lösung verdünnen.

Kupfersulfat: Fällung in der Kälte, kristallin, Me + S: 97°.

Cupferon:

Merck-Präparat, 0,6%ige Lösung in Wasser.

Kupfer, die schwach essigsaure Lösung in der Kälte fällen, Niederschlag kristallin, MiFp 190° u. Z. Me: 65°.

Eisen wie Kupfer, fein kristallin, MiFp 180° u. Z.

Die Fällungen von Wismuth, Quecksilber, Zinn, Blei, Cadmium, Aluminium, sind amorph.

Dilitursäure:

Merck-Präparat, Lösung 0,1 normal in 50% Alkohol, 1‰ Lösungen folgender Metalle: Blei, Kupfer, Kalium, Barium, Zink, Cadmium, Chrom, Kobalt, Eisen, werden mit Überschuß an Reagens versetzt, es entstehen kristalline Fällungen, der MiFp ist wegen Verpuffung nicht zu bestimmen.

Die Temperaturen der n_D-Gleichheit mit Methylenjodid:

Blei:	98° (Blättchen),	Kupfer:	98° (Nadeln),
Kalium:	101° (Prismen),	Barium:	103° (Pulver),
Zink:	137° (Nadeln),	Cadmium:	117° (Blättchen),
Chrom:	117° (Blättchen),	Kobalt:	99° (Prismen).

Oxin: 8-Oxychinolin „Merck".

1% alkoholische Lösung, kristalline Fällung mit Zink, Aluminium, Quecksilber, Kobalt.

Me + S: Zink:	136° (Blättchen),	Aluminium:	131° (Blättchen),
Kobalt:	112° (Pulver),	Quecksilber:	114° (Stäbchen).

Folgende Reagenzien ergeben unbrauchbare Fällungen:
Cupron (Benzoinoxim) mit Kupfer nicht kristallin,
Thionalid-Kupfer nicht ablesbar,
Merkaptobenzthiazol — Thallium, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Blei;
Pyrogallol — Wismuth;
Dithizon — sämtliche Niederschläge amorph;
Naphtochinon — Cadmium.

Abschließend zeigt folgende Tabelle eine Übersicht über die Reagenzien, Metalle und die erzielten Temperaturen in der betreffenden Einbettung.

Reagens	Metall	Temp. b. n_D-Gleichheit		Kristallform
		Me	Me + S	
Anthranilsäure	Zn	125		Sternförmige Kristalle
	Co	115		Blättchen
	Cd	135		Blättchen 5seitig
	Cu	115		Kleine 4seitige Blättchen
	Pb		90	Blättchen 4seitig
	Hg		88	Blättchen 4seitig
Pikrolonsäure	Ca	156		Vielflächige Kristalle
	Sr	156		Vielflächige Kristalle
	Pb		153	Blättchen 5seitig
Cupferon	Cu	65		Kleine Blättchen
Salicylaldoxim	Cu		97	Stäbchen
Dilitursäure	Pb	98		Blättchen
	Cu	98		Nadeln
	K	101		Prismen
	Ba	103		Pulver
	Zn	137		Nadeln
	Cd	117		Blättchen
	Cr	117		Blättchen
	Co	99		Prismen
	Fe	103		Blättchen
Oxin	Zn		136	Blättchen
	Al		131	Blättchen
	Co		112	Pulver
	Hg		114	Stäbchen

Die Temperaturdifferenz zwischen zwei Metallen soll, wenn die Unterscheidung einwandfrei sein soll, nicht unter 2 bis 4° betragen, man wird daher bei Dilitursäure Blei und Kupfer gerade noch von Barium, bzw. Eisen, aber nicht mehr von Kobalt und schwer von Kalium unterscheiden können. Durch die Kombination mit anderen Reagenzien lassen sich jedoch so ziemlich alle wichtigen Metalle identifizieren. Arsen und Antimon wurden nicht mit einbezogen, sie lassen sich mit der *Gutzeit*schen Probe (*Fischer* und *Langhammer*[5]) genau feststellen.

In einer nächsten Mitteilung sollen auch weitere Reagenzien herangezogen und eine Trennung von Gemischen versucht werden.

Zusammenfassung.

Zur n_D-Bestimmung werden die mit verschiedenen organischen Fällungsreagenzien, wie z. B. Anthranilsäure, Pikrolonsäure, Dilitursäure, Oxin usw. erhaltenen Fällungen getrocknet und eine Spur davon zusammen mit einer höher brechenden Einbettungsflüssigkeit (Methylenjodid

oder Methylenjodid und Schwefel) auf dem Mikro-Schmelzpunkts-Apparat nach *Kofler* in einer Mikroküvette erhitzt. Die Temperatur, bei der Kristalle und Flüssigkeit gleich brechen, wird zur Identifizierung herangezogen. (Die Einbettungsflüssigkeit wird vorher mit Glaspulvern von bestimmtem Brechungsindex geeicht, so daß die Reproduzierbarkeit der Versuche gewährleistet ist). In einer Tabelle sind von einer Anzahl toxikologisch wichtiger Metalle die erhaltenen Temperaturen angegeben, wobei eine Unterscheidung in den meisten Fällen gelingt.

Literatur.

[1] *W. Prodinger*, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Stuttgart. 1937.

[2] *R. Fischer*, Mikrochem., verb. m. Mikrochim. Acta **28**, 173 (1940).

[3] *R. Fischer* und *G. Kocher*, Mikrochem., verb. m. Mikrochim. Acta **32**, 187 (1944).

[4] *R. Fischer* und *G. Kocher*, Mikrochem., verb. m. Mikrochim. Acta **32**, 173 (1944).

[5] *R. Fischer* und *T. Langhammer*, Mikrochem. **34**, 203 (1949).

Centre de Microchimie de l'Université de Bruxelles.

Le Pouvoir séparateur des Solvants organiques dans la Séparation chromatographique quantitative des Composés minéraux à l'Échelle du Gamma.

Par

A. Lacourt, G. Sommereyns, E. De Geyndt, J. Baruh et J. Gillard.

(Reçu le 1er avril 1949.)

La méthode chromatographique en tant que méthode d'analyse, de purification ou d'isolement comporte plusieurs phases qui sont influencées par divers facteurs. Il y a l'adsorption proprement dite, le développement, l'élution. La nature et la constitution du composé à chromatographier interviennent spécifiquement pour choisir la nature de l'adsorbant, le solvant à utiliser pour le produit à adsorber, le p_H de cette solution, celui du développant et de l'éluant.

Il a été montré récemment[1] que dans la chromatographie de mélanges organiques, la nature du solvant règle l'allure du chromatogramme, toutes les autres conditions restant pareilles. Un extrait de chlorophylle a été chromatographié sur colonne de sucre. Selon la nature du solvant employé les constituants se succèdent dans le chromatogramme (de haut en bas) dans l'ordre suivant:

Fucoxanthine, chlorophylle b, zéaxanthine, chlorophylle a — le solvant étant l'éther de pétrole contenant 1% d'alcool éthylique;

fucoxanthine, chlorophylle b, chlorophylle a, zéaxanthine — le solvant étant l'éther de pétrole contenant 5% d'acétone, 0,75% d'alcool éthylique;

chlorophylle b, fucoxanthine, chlorophylle a, zéaxanthine — le solvant étant l'éther de pétrole contenant 5% d'acétone et 0,5% d'alcool éthylique.

Les chromatogrammes de sels minéraux sur papier *Whatmann* N° 1 présentent vis-à-vis des solvants organiques de développement des propriétés analogues.

Peu de recherches ont jusqu'à présent été effectuées sur la chromatographie des sels minéraux adsorbés sur papier en solution aqueuse.[2] Le présent travail exécuté au Département de microchimie de l'Université de Bruxelles a permis de montrer que les solvants organiques

sont de bons développants des chromatogrammes de sels minéraux et qu'ils peuvent servir efficacement à la séparation analytique, surtout dans des groupes présentant à la séparation par voie chimique de grandes difficultés.

Conditions opératoires.

Dans nos expériences, la solution aqueuse des cations est déposée à 3,5 cm du bord supérieur du papier. Le prélèvement est toujours de 0,01 ml. à la microburette capillaire automatique[3] ($\pm$ 0,0002 ml.) contenant selon le cas de 1 à 10 gammas de cation. Le développement est descendant pendant une durée qui est fixée par la nature du solvant employé. Les bandelettes de papier sont découpées de façon a mesurer 25 cm. de long sur 1 cm. de large (employer des ciseaux spéciaux). Un carré est dessiné au crayon entre 3 et 4 cm. du bord supérieur et c'est au centre de ce carré que la goutte est déposée (sur papier sec).

Après passage du développant (sous cloche saturée) et dessiccation, les taches sont révélées soit en vaporisant un réactif ou en laissant séjourner les bandelettes dans une atmosphère réactive (H_2S, NH_3 etc.).

Dans les mêmes conditions,* les résultats des expériences sont absolument reproductibles et comparables, à condition de prendre trois mesures de base:

1° la distance du front liquide au bord supérieur du carré de dépot: C,

2° la distance du bord supérieur de la tache au bord supérieur du carré de dépot: A,

3° la distance du bord inférieur de la tache au bord supérieur du carré de dépot: B.

Les valeurs A, B, C, peuvent varier d'une expérience à l'autre, mais les rapports A/C et B/C sont des caractéristiques de la tache de l'élément chromatographié dans les conditions expérimentales choisies.

Si dans un cas $A = 86$ mm., $B = 95$ mm., $C = 127$ mm., on a $A/C = 0{,}68$ et $B/C = 0{,}75$ ce qui signifie que pour un front liquide à 100 mm. du bord supérieur du carré de dépôt, le bord supérieur de la tache est à 68 mm. et l'inférieur à 75 mm., la largeur de la tache étant 7 mm.

Dorénavant les chiffres cités dans ce travail se rapporteront à cette notation.

La nature du solvant et sa composition ont une influence manifeste sur l'allure du chromatogramme, de même que la nature des cations et anions, le p_H de la solution saline, celui du solvant organique, sa grandeur moléculaire et sa structure.

Quelques Facteurs intervenant dans l'Allure des Chromatogrammes.

Ces facteurs ont été repérés à l'occasion de l'étude chromatographique des solutions de fer, titane, aluminium, nickel et cobalt, vanadium. Les groupes de cations auxquels on s'adresse se comportent différemment à l'égard des mêmes solvants développants. Ainsi le nickel et le cobalt

* Toutes ces expériences sont faites dans un local thermostatisé à 20°.

vis-à-vis du dioxane se comportent tout autrement que le fer et le titane ou l'aluminium.

Pour un même cation, la solution, selon qu'elle est acide ou neutre, donne pour un même solvant une autre allure du chromatogramme.*

En général les solutions acides de sels minéraux donnent des bandes plus nettes que les solutions correspondantes neutres et cela reste vrai même si l'on sèche la gouttelette de solution acide déposée sur le papier. Sans doute faut il interpréter cela par une modification du papier par l'acide ou par une intervention de celui-ci dans le processus en question. Des différences de p_H dans la solution saline sont cause de résultats différents (expérimenté sur le chlorure de cobalt et de nickel).

La nature du solvant organique employé comme développant agit de façon spécifique.

C'est ainsi que les éthers oxydes éthylique, propylique, propylique-iso propylique, amylique normal sont sans action sur les chlorures de fer, titane, aluminium, vanadium, nickel et cobalt.

Le dioxane chromatographie très bien le chlorure de fer au front liquide, à l'obscurité, sans déplacer ni le titane ni l'aluminium.

Les alcools ont un pouvoir éluant qui diminue rapidement avec leur poids moléculaire croissant. Les solutions de chlorures de nickel et de cobalt neutres et acides ne sont plus déplacées par l'alcool propylique, alors que les alcools éthylique et méthylique les développent nettement.

Tableau 1.

	Fer	Titane	Aluminium	Vanadium	Nickel	Cobalt
Mét.-OH	120/148	∞	0/130	59/68	67/80	79/85
Et.-OH.....	70/91	5/35	0/56	—	58/77	52/82
Prop.-OH.....	57/79	0/35	0/30	—	0/23	1/23
Isopr.-OH	45/74	0/10	0/15	—	0/20	0/20
Isoamyl.-OH ...	53/62	0/10	0/15	—	—	—

Dans des solutions renfermant 50% d'acide chlorhydrique, les premiers termes des alcools jusqu'à l'isoamylique développent le fer; le titane se comporte comme le nickel et le cobalt; l'aluminium n'est déjà plus développé par l'alcool éthylique.

Seuls les solvants principalement solubles dans l'eau ont été expérimentés.

L'eau est un éluant dispersif pour tous les éléments étudiés, pendant la durée de nos expériences.

* L'anion introduit aussi une part d'influence non négligeable; c'est ainsi que les nitrates de cobalt et de nickel se chromatographient autrement que les chlorures correspondants.

Pour un même élément le pouvoir éluant des solvants organiques suit un ordre qui correspond à la série des développants de Strain. D'autres solvants ont encore été expérimentés comme la pyridine, l'acétone, les acides organiques. Ces derniers ont sur le fer, le titane et l'aluminium (chlorures en solution 50% chlorhydrique) un pouvoir éluant qui croit avec la grandeur moléculaire des acides.

Les acides acétique et formique ont un pouvoir éluant sur le nickel et le cobalt qui est différent:

62/94 (Ni)	84/96 (Co)	HCOOH
73/90	76/91	CH_3COOH

L'acétone pure sépare le fer (171/193) au front liquide, du vanadium (34/56), de l'aluminium (10/50) et du titane (0/30).

Des mélanges de solvants organiques ayant au point de vue développement des propriétés antagonistes, peuvent constituer de bons séparateurs.

C'est ainsi par exemple que 3% de pyridine dans l'acétone déplace uniquement le fer d'un mélange fer (20/100), titane (0/15), aluminium (0/10), vanadium (0/10) et cette séparation semble quantitativement achevée en l'espace de 30 minutes. L'alcool méthylique contenant 3% de pyridine déplace le fer (52/90) et l'aluminium (70/97) et sépare ces éléments en 30 minutes du titane (0/45) et du vanadium (0/90). Le même solvant contenant 25% de pyridine ne donne lieu à aucun déplacement de ces cations, seul on observe une dispersion du vanadium.

2% de pyridine dans l'eau donne lieu en 45 minutes à une séparation; les cations se suivent de haut en bas: fer (21/33) et titane (24/32), vanadium (56/95), aluminium (98/105) au front liquide.

L'addition d'eau, de base (NH_3 ou NH_4OH) d'acide (HCl sec ou concentré) à ces solvants améliore souvent les conditions du développement et l'allure du chromatogramme.

Le cas le mieux étudié quant à l'effet de la dilution d'un solvant organique sur le développement est donné par l'acide formique.

Pour des dilutions passant de 22,5 n à 6,5 n l'acide formique disperse de moins en moins les cations fer, titane, aluminium. Pour des dilutions plus grandes le pouvoir dispersif se remet à croitre. On observe aussi que le pouvoir éluant de l'acide 6,5 n et moins concentré, croit dans l'ordre: titane $<$ fer $<$ aluminium.*

L'action de l'addition d'acide chlorhydrique au solvant a surtout été étudiée sur des solutions de nickel et de cobalt.

---

* Pouvoir éluant et dispersif sont étudiés pour des concentrations variant de 22,5 à 0,1 n. Les grandeurs variables sont déduites de $\frac{A}{C}$ et $\frac{B}{C}$ mesurés dans chacun des cas.

En solution neutre, les chlorures de nickel et de cobalt sont fortement dispersés par l'alcool éthylique, tandis que l'acétone est sans action sur eux. 1% d'acide chlorhydrique sec dans l'alcool, réduit l'effet de dispersion. La même proportion d'acide dans l'alcool, provoque au contraire un accroissement de la dispersion.

Un solvant composé de 2,75% d'alcool éthylique, 1% d'acide chlorhydrique sec dans l'acétone donne un chromatogramme à bandes nettes.

Mais, tandis que l'alcool et l'acétone avec ou sans HCl produisent le même effet sur le nickel que sur le cobalt, le solvant acétonique à 2,75% d'alcool ethylique et 1% d'acide chlorhydrique sec entraine le cobalt au front liquide et laisse le nickel tout en haut de la bandelette de papier. Ce solvant donne des deux cations en solution neutre un chromatogramme parfait convenant à une séparation quantitative.

Un résultat à peu près pareil est obtenu par un solvant à base d'acétone renferment 1,4% d'alcool éthylique et 1% d'HCl sec.

Séparation qualitative des cations.

La recherche de la nature et de la composition du solvant approprié convenant pour la séparation des cations se fait pour chacun des cations individuellement. En effet le mélange des cations pour former des solutions où dans le même volume ils existent à la même concentration ne provoque aucun changement quant à la localisation des taches chromatographiées.

Le solvant est favorable lorsque il donne lieu à des taches très condensées, à des niveaux différents sur la bandelette, pour chacun des cations à séparer. Cette recherche est jusqu'à présent empirique, mais il semble que l'on puisse la baser sur des propriétés fondamentales de la matière (solvant, solution, etc.) pour prévoir l'allure du phénomène dans chaque cas. Cette partie théorique est à l'étude actuellement.

Lorsque le bon solvant a été découvert et que les taches sont suffisamment éloignées les unes des autres, il est aussi bien utilisable à la séparation quantitative qu'à la séparation qualitative.

Pour localiser les positions des bandes de cations chromatographiés, il est fait usage de réactifs analytiques vaporisés sur la bandelette de papier. Le fer, l'aluminium, le vanadium sont repérés à l'aide de solutions acétique d'oxine; le titane à l'aide d'acide chromotropique, le nickel à l'aide de diméthylglyoxime.

La position des taches est, dans des conditions opératoires identiques, absolument reproductible pour chaque cation et peut donner lieu à des mesures caractéristiques comme il a été dit plus haut.

Lorsque les cations sont destinés à être dosés, après séparation, les mesures ainsi prises servent de base au découpage des bandelettes de papier; il n'est plus nécessaire de révéler les chromatogrammes.

Les parties de bandelettes portant un cation sont éluées par un solvant approprié et dans la solution ainsi obtenue, le cation seul est dosable par n'importe quelle méthode de dosage propre, sans crainte d'interférence.

Séparation quantitative: Fe : Ti : Al.

La méthode a été développée quantitativement pour la séparation et le dosage de l'aluminium, du fer, et du titane (chlorures en solution 50% chlorhydrique). Le développant essayé était l'acide formique 6,5 n. Nous avons actuellement des indications relatives à d'autres solvants, rendant la séparation plus rapide. L'aluminium se sépare ainsi en 60 minutes du fer et du titane.

Les valeurs de A et de B après 60 minutes de développement à l'acide formique 6,5 n sont:

	fer	titane	aluminium
A	80 mm.	72 mm.	100 mm.
B	91 „	92 „	106 „

La séparation par ce solvant est possible mais une observation fortuite nous a montré que celle-ci peut être améliorée en augmentant la distance entre le bord supérieur de la tache d'aluminium et le bord inférieur de la tache des autres cations.

Pour y arriver, il suffit après avoir effectué le développement par l'acide formique de laisser séjourner ces bandelettes dans des cuves saturées de vapeur d'eau ou traversées par un courant d'air à 20° saturé d'humidité (17,5 mm.). La tache d'aluminium migre au delà du front liquide de développement, un second front liquide apparaît. Lorsque ce second front liquide atteint un niveau de 35 à 40 mm. plus bas que le premier, l'aluminium a franchi complètement la ligne représentant ce premier front. Au point de vue du découpage ultérieur et du dosage cette opération supplémentaire de migration est nécessaire lorsque l'acide formique sert de développant. Avec d'autres solvants expérimentés qualitativement depuis, cette opération devient superflue, et tout le processus en est écourté.

La bandelette ainsi traitée est séchée rapidement à 38°, découpée au niveau du 1er Front liquide. L'aluminium de la portion inférieure est élué quantitativement par trempage de 40 minutes dans l'eau à 80° C. L'élution acide n'a réussi dans aucun des cas, ce qui semble indiquer que le papier intervient dans le phénomène d'adsorption chromatographique en question. 2 ml. d'eau bidistillée suffisent pour amener tout l'aluminium en solution.

Celui-ci est dosée par l'aluminon spectrophotométriquement au $p_H = 5{,}2$ et $\lambda = 520\,\mu$m.

Pour 10 gammas d'aluminium chromatographiés et élués dans ces conditions on obtient: 10,0—9,8—10,1—9,7—10,1—10,2 gammas; pour 9 gammas chromatographiés on obtient 8,8—9,0—9,3—9,4—9,4—9,4 gammas. Les blancs sont de une unité de densité sur 190.

La tache de fer et de titane de la bandelette supérieure est éluée en une fois par l'acide acétique chlorhydrique (1% d'acide chlorhydrique), par trempage. Une meilleure technique consiste à siphonner l'éluant au travers de la bandelette de papier. L'extrémité inférieure de la bandelette porte les cations ce qui fait qu'il est nécessaire de lui laisser sa forme rectangulaire. Les quelques gouttes qui s'écoulent en $1^1/_2$ heures sont directement receuillies dans un matras de 25 ml. et la solution est préparée en vue du dosage spectrophotométrique par le tiron[4] ($p_H = 4{,}7$), qui permet de doser Fe et Ti sur le même solution.

Pour 10 gammas de fer chromatographiés on obtient ($\lambda = 560$ mμ.) 10,3—10,3—10,0—10,0 gammas, les blancs valant une unité de densité pour 32. Pour 10 gammas de titane chromatographiés, le dosage ($\lambda = 410$ mμ.) donne 10,3—9,8—9,9—9,6 gammas, les blancs valant une unité dans 90 de densité. L'opération toute, entière par l'acide formique dure de 3 à 5 heures, mais il est possible d'écourter cette opération par l'emploi d'autres solvants. L'avantage de ce procédé consiste dans le fait qu'un grand nombre d'expériences peuvent être mises en train en même temps. Le dosage de l'aluminium peut aussi se faire durant l'élution du fer et du titane. La séparation quantitative et le dosage du nickel et du cobalt est actuellement en expérience et nous espérons pouvoir poursuivre par cette technique d'autres séparations de cations et d'anions.

Toutes les conditions opératoires données ci-dessus doivent être rigoureusement observées. Nos expériences ont été effectuées dans des locaux thermostatisés à 20° C.

Chromatogrammes à deux dimensions.

En faisant usage des propriétés séparatrices différentes de plusieurs solvants à l'égard de cations adsorbés sur papier, et en les utilisant successivement, on arrive à des séparations chromatographiques à deux dimensions. L'expérience a été faite à l'acide d'acide formique 6,5 n et de dioxane pur (à l'obscurité) sur un mélange de fer, titane, aluminium contenant dans 0,01 ml. de solution des chlorures, 50% d'acide chlorhydrique et un gamma de chacun des éléments.

La chromatographie est commencée avec l'acide formique 6,5 n dans les conditions habituelles. Après 60′ le papier est sèche, tourné de 90° et trempé dans le dioxane. Les trois taches de cations sont parfaitement distinctes et leur position peut être déduite à l'avance des

observations et des mesures faites sur les chromatogrammes à une dimension faites avec ces mêmes solvants. L'évaluation semiquantitative paraît cependant trop imprécise pour pouvoir être recommandée (en se servant de la comparaison des surfaces des taches révélées).

Ces exemples montrent que les solvants organiques exploités dans le développement chromatographique des sels minéraux adsorbés sur papier peuvent conduire à des séparations analytiques faciles et de courte durée.

Les expériences de développement menées ainsi ne dépassent pas une durée de 60 minutes lorsque le solvant choisi convient bien. Il est bien impossible de réaliser une séparation quantitative quelconque en ce temps par voie chimique. Les méthodes d'évaluation modernes des anions et des cations à l'état pur (tels qu'on les obtient après leur élution du papier) se font avec une telle rapidité que cette opération n'entre pas en ligne de compte dans l'évaluation du temps nécessaire à l'exécution d'une séparation quantitative par cette technique chromatographique.

Test de pureté des solvants organiques.

Le fait que de petites différences dans la composition des solvants employés est susceptible de faire changer l'allure d'un chromatogramme permet d'utiliser la chromatographie des cations adsorbés sur papier comme test de pureté des solvants organiques. Le dioxane pur, chromatographie le fer en bandes très nettes et étroites au front liquide; lorsque le dioxane est souillé d'eau oxygénée, les taches de fer sont diffuses et la différence d'aspect est apportée déjà par 2% d'impureté oxygénée.

La technique que nous décrivons ici, — et qui lorsqu'elle sera écourtée par l'emploi d'autres solvants ne durera que 3 heures, — résout d'une façon extrêmement simple un problème technique qui arrête bien des laboratoires. Cette technique ne comporte aucune manipulation difficile, elle n'utilise aucun matériel onéreux (cuves en verre et papier) ni très spécial.

Un grand nombre d'expériences peuvent être mises en train en même temps. C'est là une question de matériel, non une question de technicien ni de main d'œuvre. Durant la chromatographie, et l'élution, le chimiste peut s'occuper de dosages de solutions déjà éluées. Il est toutefois nécessaire d'opérer en un jour la suite des opérations et de ne pas éluer des chromatographies de la veille.

Grâce au procédé de comparaison signalé et aux mensurations, les taches chromatographiées peuvent être éluées sans révélation. Ceci rend possible le dosage direct sans passer par l'incinération des papiers

et remise en solution des cendres obtenues. Nous échappons ainsi aux pertes dues à l'incinération et aux contaminations dues à la révélation par les réactifs introduits avant découpage des taches. Notre procédé de ce fait est encore raccourci de la durée de ces manipulations (incinération et remise en solution).

Le travail se poursuit dans d'autres groupes et sera aussi appliqué à des anions.

Nous sommes redevables à l'I. R. S. I. A. de l'aide matériel nous ayant permis l'acquisition des appareils de mesure et de tous les moyens nécessaires à l'exécution de ces recherches. Nous exprimons aux Directeurs de cette Institution notre gratitude pour cette aide, ainsi qu'à l'Université de Bruxelles qui nous a donné d'autres facilités.

Résumé.

Au même titre que les produits organiques, les solutions salines se laissent chromatographier et développer sur papier par les solvants organiques. Une théorie et la confrontation expérimentale sont actuellement à l'étude pour prévoir le choix des conditions de la chromatographie. Le procédé est préconisé comme test pour rechercher les impuretés des solvants organiques. Il est applicable qualitativement à une ou deux dimensions. La séparation quantitative des cations est possible par élution des taches salines non révélées, grâce à un procédé de mesure préalablement déterminé sur la chromatographie individuelle des cations.

L'application quantitative du procédé en a été faite dans la séparation et le dosage du fer, de l'aluminium et du titane à l'état de chlorures en solution à 50% d'acide chlorhydrique. Les cations séparés par l'acide formique 6,5 n et élués, sont dosés en solution, directement, par spectrophotométrie. Chacun des trois cations engagé à raison de 10 gammas est retrouvé après toutes les manipulations à 2 ou 3% près. Le procédé décrit dure de 3 à 5 heures, mais en utilisant des solvants actuellement expérimentés, la séparation et les dosages ne dureront plus que trois heures.

Literature.

[1] *Strain*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **18**, 604 (1946).

[2] *M. Lederer*, Analytica Chimica Acta **2**, 261 (1948); Nature (Paris) **162**, 776 (1948). — *T. V. Arden, F. H. Burstall, G. R. Davies, J. A. Lewis* et *R. P. Linstead*, Nature (Paris) **162**, 691 (1948).

[3] *A. Lacourt* et *A. Timmermans*, Mikrochem. **33**, 217 (1947).

[4] *Yoe* and *Jones*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **16**, 111 (1944). — *Yoe* and *Armstrong*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **19**, 100 (1947).

Buchbesprechungen.

B. Baule: **Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs.** Zürich: S. Hirzel (Vertretung für Österreich: Star-Verlag, Wien). Band I: Differential- und Integralrechnung. 6., verb. Aufl. Mit 161 Textabb. VIII, 155 S. S 14,—; Band II: Ausgleichs- und Näherungsrechnung. Mit 30 Textabb. II, S. 156—206. S 7,—; Band III: Analytische Geometrie. Mit 89 Textabb. II, S. 207—284. S 8,50; Band IV: Gewöhnliche Differentialgleichungen. Mit 41 Textabb. II, S. 285—394. S 11,50; Band V: Variationsrechnung. Mit 15 Textabb. II, 48 S. S 5,50; Band VI: Partielle Differentialgleichungen. 3. Aufl. Mit 84 Textabb. II, 160 S. S 16,—; Band VII: Differentialgeometrie. 3. Aufl. Mit 88 Abb. IV, 148 S. S 16,—.

Das vorliegende Werk stellt sich die fast unmöglich scheinende Aufgabe, in sieben nicht allzu umfangreichen Einzelbänden dem Naturforscher und Ingenieur ein Buch in die Hand zu geben, welches ihn gleichzeitig in die in Betracht kommenden Disziplinen der Mathematik einführen soll und demjenigen, der die Materie schon beherrscht, als Nachschlagewerk dienen kann. Es sei gleich vorweg genommen, daß es dem Verfasser in wissenschaftlicher und pädagogischer Hinsicht ausgezeichnet gelungen ist, allen Anforderungen gerecht zu werden. Dem Geist des Werkes gemäß ist im großen und ganzen auf ausführliche Beweise verzichtet worden, doch wird jeder Begriff und Satz sofort durch eine große Anzahl gut gewählter Beispiele, denen meist prinzipielle Bedeutung zukommt, erläutert. Die wesentlichen Formeln, Definitionen und Lehrsätze sind übersichtlich angeordnet, so daß das Nachschlagen ungemein erleichtert wird.

Im einzelnen enthält Band I etwa den Stoff einer Jahresvorlesung über Differential- und Integralrechnung. Band II behandelt die Ausgleichsverfahren nach der Methode der kleinsten Quadrate, das *Gauß*sche Fehlerverteilungsgesetz und schließlich werden kurz *Fourier*-Reihen und Entwicklungen nach Kugelfunktionen gestreift. Im Band III wird zunächst der Vektorbegriff eingeführt und im allgemeinen dann auch mit Vektoren gearbeitet, doch wird immer wieder auf die Komponentendarstellung zurückgegangen, was sicherlich vielen, welche mit der Vektorsymbolik nicht vertraut sind, sehr begrüßenswert erscheinen wird. Natürlich wird auch lineare Algebra betrieben, doch erfährt der Leser sogar einiges aus der projektiven Geometrie. Band IV beschäftigt sich zunächst mit der Darlegung der grundlegenden Begriffe und einiger allgemeiner Sätze (z. B. Singuläre Lösungen, Systeme von Differentialgleichungen). Es folgen die bekannten Lösungsmethoden für die Differentialgleichungen erster Ordnung und gewisse Gleichungen zweiter Ordnung. Das wertvolle Hilfsmittel der *Laplace*-Transformation wird erläutert und schließlich werden Fragen der analytischen Mechanik besprochen. Hier finden auch der *Gauß*sche und *Green*sche Integralsatz ihren Platz. Band V enthält die Variationsrechnung und vermittelt

trotz der Kürze ein eindrucksvolles Bild dieser Disziplin. Die ausgezeichnete Darstellung reicht bis zum *Hamilton*schen Prinzip und den *Hamilton-Jakobi*schen Differentialgleichungen. Band VI bringt nach Darlegung des Begriffes der partiellen Differentialgleichung die üblichen Lösungsmethoden, wobei die Anwendung der *Laplace*-Transformation hervorgehoben sei. Die physikalischen Anwendungen (Wärmeleitungsgleichung, Schwingende Membran, Wellengleichung) geben über die Gleichung der schwingenden kreisförmigen Membran einen natürlichen Zugang zu den *Bessel*-Funktionen. Dann folgt auf knappem Raum eine erstaunlich vollständige Darstellung der elementaren Funktionentheorie. Der Schlußband gibt neben der Kurventheorie einen verhältnismäßig sehr weitgehenden Einblick in die Flächentheorie. Etwas über Tensoren und Spannungszustände beschließt das reizvolle Bändchen.

Aus dieser kurzen inhaltlichen Darlegung geht wohl zur Genüge hervor, daß nicht nur diejenigen, welche die Mathematik als Hilfswissenschaft betreiben, gerne zu diesem hervorragenden Werk greifen werden, sondern daß auch die Studierenden der Mathematik das Buch mit größtem Nutzen durcharbeiten werden. Wünsche irgendwelcher Art bleiben wohl kaum offen. Wenn wir vorschlagen, dem Band II etwas mehr über Wahrscheinlichkeitsrechnung und Mathematische Statistik beizugeben, welche Disziplinen in steigendem Maße von Naturwissenschaftlern und Betriebsingenieuren benötigt werden und in der Variationsrechnung auch die zweite Variation (konjugierte Punkte) zu berücksichtigen, wird dem entgegenzuhalten sein, daß eine Erweiterung des Buches wohl nur nach sorgfältigster Prüfung gutgeheißen werden könnte. Hingegen scheint es ohne Mühe möglich zu sein, die Berechnung von Determinanten (Entwicklungssatz) etwas ausführlicher darzulegen. Nach all dem bedarf es wohl kaum noch der Erwähnung, daß das Buch allen in Frage kommenden Interessenten aufs wärmste empfohlen werden muß. *L. Schmetterer*-Wien.

G. W. C. Kaye and *T. H. Laby:* **Tables of Physical and Chemical Constants.** 10. Aufl., VII/194 S. London: Longmans, Green & Co. 1948. S 21,—.

Für die 10. Auflage dieses seit dem Jahre 1911 im englischen Sprachgebiet vielverwendeten Tabellenwerkes wurden die allgemeinen physikalischen Konstanten auf Grund moderner Bestimmungen revidiert und die daraus abgeleiteten Werte neu berechnet. Wie in derartigen Tabellenwerken üblich, sind den zahlenmäßigen Angaben jeweils kurze und möglichst prägnante Begriffsdefinitionen vorangestellt. Im allgemeinen ist die Literatur bis 1945 berücksichtigt. *M. K. Zacherl-Wien.*

John Eggert und *Lothar Hock:* **Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung.** 7., verbesserte Auflage mit einem Anhang. XII/743 S. Mit 176 Abb. Zürich: S. Hirzel. 1948. S 78,—, geb. S 87,—.

Die vorliegende 7. Auflage des Buches ist zum größten Teil ein unveränderter Neudruck der vorhergehenden. Sie ist aber mit 2 Teilen eines Anhanges versehen, von denen der erste in zusammenhängender Darstellung Ergänzungen auf thermodynamischem Gebiet enthält. Der 2. Teil bringt Einzelberichtigungen und Ergänzungen zum übrigen Inhalt des Buches. Diese durch die Ungunst der Zeitverhältnisse bedingte Gestaltung des Buches beeinträchtigt nur wenig die sicherlich in weiten Kreisen empfundene Befriedigung, daß dieses so außerordentlich wertvolle Lehrbuch nun wieder zugänglich wurde. *M. K. Zacherl-Wien.*

Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. Dritter Bericht der „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien" der „Union internationale de Chimie". XI/204 S. Paris: Librairie Istra. 1948.

Das in französischer, englischer und deutscher Sprache abgefaßte Buch stellt die normale Fortsetzung der vorhergehenden Berichte dar und umfaßt alle Reaktionen von 1937 bis 1947. Es werden unter jedesmaliger Angabe der entsprechenden Literatur die qualitativen Reaktionen unter dem Mikroskop, auf der Tüpfelplatte, auf dem Tüpfelpapier, im Mikro- und Makroreagensglas und im Mikrotiegel in tabellarischer Reihenfolge nach Elementen geordnet gebracht. Die Reagenzien sind nach der Reaktionsart (Fällungs-, Farb-Reaktionen usw.) gekennzeichnet. Die Art der Ausführung und die zu beobachtenden Erscheinungen, der Einfluß von Beimengungen auf den Reaktionsverlauf und die Empfindlichkeit des Nachweises sind vermerkt.

M. K. Zacherl-Wien.

A. Klemenc: **Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen.** Ein Hilfsbuch zur Einführung in das Arbeiten mit Gasen für Chemiker, Physiker und Industrie-Laboratorien. Zweite, vermehrte Aufl. Mit 104 Textabb. X, 258 S. Wien: Springer-Verlag. 1948. S 78,—, sfr. 34,—, $ 7,80.

Sowohl im Interesse der Gase verarbeitenden Industrie wie auch wissenschaftlicher Laboratorien ist das Wiedererscheinen dieses seit langem vergriffenen Buches sehr zu begrüßen. Um so mehr, als der Verfasser keine Mühe scheute, es im Rahmen des Möglichen dem derzeitigen Stand der Forschung anzupassen. In zwei Hauptabschnitte geteilt, bringt das Buch Allgemein-Methodisches zur Herstellung, Analyse und Reinigung von Gasen, sowie weiters zahlreiche Spezialvorschriften zur Darstellung einer langen Reihe anorganischer und organischer Gase. Im ersten Teil hätten wir gerne Näheres über die heute für viele Zwecke der Technik unentbehrlichen analytischen Verfahren der Gasuntersuchung gelesen. Auf organischem Gebiet insbesondere wäre vielleicht auch auf die niederen Kohlenwasserstoffe näher einzugehen gewesen, deren große Bedeutung ja allgemein bekannt ist. Dennoch ist das Buch mit seiner reichen Fülle an theoretischem und praktischem Material für jeden Gasfachmann von hohem Wert und kann bestens empfohlen werden.

M. K. Zacherl-Wien.

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

Society of Public Analysts.

MICROCHEMISTRY GROUP.

A meeting of the above Group was held jointly with the Leeds Area Section of the Royal Institute of Chemistry and the Leeds University Chemical Society at Leeds University on Tuesday, 26th October. During the afternoon members of the Group visited various departments of the University including the Brotherton Library, Department of Coal Gas & Fuel, the Textile Department, the Chemistry Building and the Department of Bimolecular Structure. Members of the Group were entertained to tea in the University Refectory at the invitation of the Leeds Area Section of the Royal Institute of Chemistry.

In the evening a symposium on Microchemical Methods in Forensic Analysis was held in the Large Lecture Theatre of the Department of Chemistry, the chair being taken by Mr. *N. Strafford*, Chairman of the Group, the following papers being read:

General Account of Microchemical Methods in Forensic Investigations

by Dr. *J. B. Firth*, Director of the North Western Forensic Science Laboratory (Home Office), Preston.

The development of Toxicology was in some measure restricted and controlled by the advances in modern chemistry and reliable analytical methods, and ran parallel with developments in forensic medicine. The developments of toxicology fall into three phases:

(a) The detection and recognition of poisons by their physiological effects and observations made at post mortems;

(b) the isolation and detection of this poison;

(c) the quantitative estimation of and the distribution of the poison within the body.

The compulsory appointment of public analysts marked another phase in forensic science development—not infrequently he came to be regarded as the local scientist—and was called upon by the local police to give assistance in scientific problems. The field of forensic science is considerable, it would be impossible for one individual to become expert in all branches, nor would it be economic to staff and equip a laboratory for all possibilities. The lecturer stressed the value of expert assistance readily given, on specialised topics by industrial research and technical laboratories, and also private consultants on specialised subjects. The lecturer went on to describe the methods used in some non-toxicological cases, illustrating his remarks by reference to actual cases, together with lantern illustrations.

Microchemical Methods in Forensic Toxicology with particular reference to Barbiturates

by Mr. *G. E. Turfitt*, Deputy Director, Metropolitan Police Laboratory.

Toxicological analysis involving the purification and identification of minute amounts of drugs and poisons isolated from viscera, is inevitably a field necessitating the use of micro-methods.

All the clinically-important barbiturates available commercially in this country may be identified by a series of simple and rapid processes:

(1) Purification of material;
(2) preliminary identification as a barbiturate compound;
(3) colour reactions;
(4) crystal test;
(5) mixed micro mp.

Frequently, one or more of the tests may be omitted if identification is accomplished without their inclusion.

Rapid Colorimetric Methods for the Detection and Estimation of Alkaloids and Relative Compounds

by Mr. *E. Pedley*, Home Office Laboratory, Preston.

An attempt was made to develop a method for the determination of small quantities of alkaloids in biological materials by precipitation as their silicomolybdic acid complexes and reduction of these to "molybdenum blue" which may be determined colorimetrically. Due to the non-specific nature of the precipitant, the method developed has only a limited application in this field but shows promise of some value in fields where interference by non-alkaloidal substances is absent.

After the discussion on the above papers was completed a vote of thanks to the speakers was proposed by Mr. *C. H. Manley*, Leeds City Analyst and Chairman of the North of England Section of the Society of Public Analysts. This was seconded by Mr. *E. J. Vaughan* of the Bragg Laboratory, Sheffield.

D. F. Phillips, Acting Hon.-Secretary.

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie.

Am 26. November 1948, um 19 Uhr, wurde die 2. außerordentliche Hauptversammlung der „Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie" im Hörsaal des Medizinisch-chemischen Institutes der Universität Graz abgehalten.

Präsident Prof. Dr. *Lieb* begrüßte unter den zahlreich Erschienenen besonders die auswärtigen Gäste und begründete den verspäteten Arbeitsbeginn der Gesellschaft im neuen Tätigkeitsjahr mit längeren Verhandlungen bezüglich des Zusammenschlusses der „Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie" mit der Dachorganisation, dem „Verein Österreichischer Chemiker".

I. Wissenschaftliche Sitzung.

Nach einleitenden Worten von Prof. Dr. *Lieb* sprach der Assistent des Medizinisch-chemischen Institutes der Universität Graz, Dr.-Ing. *Schöniger*, über das Thema: „Die Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen". In der dem Vortrag folgenden Diskussion begrüßten

sämtliche Redner die vorgetragenen neuen Arbeitsmethoden; diese sind auch für die Einführung in das Unterrichtsprogramm an unseren Hochschulen geeignet. Durch sie besteht die Möglichkeit, bei sehr geringem Material- und Chemikalienverbrauch eine größere Anzahl organischer Präparate herzustellen, als nach der üblichen Arbeitsweise, abgesehen davon, daß der Studierende einen Großteil der erforderlichen Glasgeräte selbst herstellen kann. Sie bieten überdies den Vorteil, die Studierenden mit der Handhabung kleiner Substanzmengen vertraut zu machen. Der Vortrag wird an anderer Stelle dieser Zeitschrift veröffentlicht.

II. Geschäftssitzung.

Nach Eröffnung dieses Teiles der Hauptversammlung und Feststellung der Beschlußfähigkeit durch Präsident Prof. Dr. *Lieb* wurden die einzelnen Punkte der Tagesordnung behandelt:

1. *Verlesung des Rechenschaftsberichtes* durch den Kassenwart der Gesellschaft Dr. *Kunze*. Der Vermögensstand der Gesellschaft betrug mit 19. November 1948 S 1451,97. Die Entlastung wurde einstimmig erteilt.

2. *Bericht des stellvertretenden Sekretärs und Schriftführers Dipl.-Ing. Spitzy*. Die Gesellschaft setzt sich zur Zeit aus 92 Mitgliedern zusammen. Ein Auszug aus dem Veranstaltungskalender der Gesellschaft bewies, daß die Gesellschaft in der kurzen Zeit ihres Wiederbestehens erfolgreiche Aufbauarbeit geleistet hat. Prof. Dr. *Gorbach* gab bekannt, daß dem Doz. Dr. *J. Donau* vom Herrn Bundespräsidenten der Titel eines „außerordentlichen Professors" verliehen wurde. Diese Mitteilung sowie die Bekanntgabe der Mitgliedschaft von Prof. Dr. *Strebinger*, Wien, wurden von der Hauptversammlung auf das wärmste begrüßt.

3. *Schaffung einer mikrochemischen Zentralbibliothek*. Dr. *Pilch* berichtete über die bereits erfolgte Erfassung der mikrochemischen Fachliteratur an Hochschulen und bedeutenden Industrieunternehmungen Österreichs. Nach Ausarbeitung einer Zentralkartei gab er als Endziel die Schaffung einer der Gesellschaft eigenen Bibliothek bekannt.

4. *Nachwahl in den Ausschuß*. Als Vertreter für den derzeit in Schweden weilenden Sekretär Doz. Dr. *Malissa* wurde Dipl.-Ing. *Spitzy*, Technische Hochschule Graz, in den Ausschuß bestellt. Als neues Ausschußmitglied wurde Herr Prof. Dr. *G. Jantsch*, Technische Hochschule Graz, gewählt.

5. *Arbeitsausschuß für die Frage der Typisierung und Normierung der mikrochemischen Arbeitsgeräte*. Prof. Dr. *Gorbach* regte die intensive Arbeitsaufnahme in dieser Frage an und betonte, daß hier der Anschluß an Amerika und England gefunden werden müsse. Arbeitsausschußmitglieder: Prof. Dr. *Gorbach* (Vorsitzender), Prof. Dr. *Lieb*, Prof. Dr. *Zacherl*, Dr.-Ing. *Swoboda* und *Alfred Haack*.

6. *Antrag auf Zusammenschluß mit dem Verein Österreichischer Chemiker* unter Beibehaltung des Eigenlebens der Gesellschaft. Präsident Dr. *Lieb* berichtete über die Vorverhandlungen und richtete, nachdem Prof. Dr. *Zacherl* die zu treffenden Vereinbarungen mit dem „Verein Österreichischer Chemiker" bekanntgegeben hatte, an die Hauptversammlung die Frage, ob sie ihr Einverständnis erteile. Der Antrag wurde nach längerer Diskussion einstimmig angenommen. Damit wird die „Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie" im Verbande mit dem „Verein Österreichischer Chemiker" als selbständige Organisation weiterbestehen. Der Ausschuß der Gesellschaft wurde ermächtigt, die weiteren Verhandlungen in diesem Sinne fortzuführen.

Präsident Prof. Dr. *Lieb* dankte für das Erscheinen und gab der Hoffnung Ausdruck, daß das kommende Tätigkeitsjahr der „Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie" ein erfolgreiches sein werde.

Nach Schluß der Hauptversammlung lud Prof. Dr. *Lieb* die Anwesenden zur Besichtigung der einzigen in Österreich existierenden Sauerstoffbestimmungsapparatur nach *Unterzaucher* ein.

Am 4. März 1949 veranstaltete die Gesellschaft einen Vortragsabend in Graz. Bei dieser Gelegenheit referierte Herr Prof. *L. Kofler*, Innsbruck, über „Ein neues Hilfsmittel zur raschen Kennzeichnung organischer Stoffe".

Beim Erhitzen mit dem Mikro-Schmelzpunktapparat (Mikro-Heiztisch) ergibt sich oft die Notwendigkeit, eine Substanz oder ein Substanzgemisch zwischen Deckglas und Objektträger rasch durchzuschmelzen, z. B. bei Polymorphieuntersuchungen, bei der Mikro-Thermoanalyse oder bei der Kontaktmethode. Um für diese und ähnliche Zwecke nicht eigens den Mikro-Heiztisch auf die zum Durchschmelzen notwendige höhere Temperatur bringen zu müssen, benützte der Vortragende schon länger als „Vorwärmer" eine Heizplatte, die er während des Arbeitens ständig auf höherer Temperatur hielt. Da aber oft das Bedürfnis nach mehreren „Vorwärmern" mit unterschiedlichen Temperaturen besteht, baute er eine *Heizbank*, die im wesentlichen aus einem 3,8 cm breiten und 37 cm langen Metallkörper mit verchromter Oberfläche besteht, der auf der einen Seite elektrisch geheizt wird. Die Temperatur beträgt am linken Ende der Bank ungefähr 260° und fällt nach dem rechten Ende zu stetig auf etwa 50° ab. Eine an der Heizbank angebrachte Temperaturskala mit einem Läufer und verschiebbarem Zeiger ermöglicht die Ablesung der Temperatur, die an jeder Stelle der Oberfläche der Heizbank herrscht.

Es zeigte sich bald, daß die Heizbank nicht nur als Zusatzgerät zum Mikro-Heiztisch, sondern auch für sich allein zur Bestimmung von Schmelzpunkten verwendbar ist. Man bringt eine kleine Menge der Substanz auf die Heizbank und kann nach wenigen Sekunden scharf die Grenze zwischen geschmolzener und nicht geschmolzener Substanz feststellen. Um genaue Werte zu erzielen, ist es notwendig, die Heizbank unmittelbar vor oder nach jeder Bestimmung mit einer Substanz von bekanntem Schmelzpunkt zu eichen. Die Schmelzpunktbestimmung einschließlich Eichung erfordert nur 1 bis 2 Minuten Zeit.

Bei Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen, beobachtet man auf der Heizbank häufig einen Schmelzpunkt, der höher liegt, als den Angaben im Schrifttum entspricht. Dies ist darauf zurückzuführen, daß auf der Heizbank die Substanzen viel rascher auf die Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur gebracht werden als im Kapillarröhrchen oder auf dem Mikro-Heiztisch. Bei Hydraten macht sich auf der Heizbank das Kristallwasser in verschiedener Weise bemerkbar. Viele Hydrate schmelzen, wenn sie über einer bestimmten Temperatur aufgelegt werden, als Hydrat und erstarren dann nach dem Verdampfen des Wassers als wasserfreie Substanz, deren Schmelzpunkt dann anschließend bestimmt werden kann.

Auf der Heizbank läßt sich auch der *Mischschmelzpunkt* in einfachster Weise bestimmen.

Zur Bestimmung der *eutektischen Temperatur* mischt man zur Probe ungefähr die gleiche Menge einer geeigneten Testsubstanz und beobachtet dann, bis zu welcher Temperatur herab das Gemisch „feucht" wird. Auf der Heizbank erhält man dieselben Werte wie auf dem Mikro-Heiztisch.

Während des Vortrages wurden an zwei Proben, die dem Vortragenden unbekannt waren, auf der Heizbank die Schmelzpunkte bestimmt. Für Manit wurde 165° gefunden (Literatur 166°) und für Acetanilid 115° (Lit. 112/13, 114, 115, 115/16°). Zwei andere Substanzen wurden mit Hilfe des Schmelzpunktes und Mischschmelzpunktes und eine weitere Substanz mit Hilfe von eutektischen Temperaturen und Mischschmelzpunkt identifiziert.

Dipl.-Ing. *H. Spitzy*-Graz, stellv. Sekr.

Fourth Annual Microchemical Symposium Sponsored by the Metropolitan Microchemical Society of New York at the American Museum of Natural History February 25 and 26, 1949.

The symposium had been arranged by a special committee consisting of Dr. *Al Steyermark*, Hoffmann-La Roche, Inc., Mr. *Samuel W. Blackmann*, Burroughs Wellcome a. Co., and Dr. *Robert W. Townley*, Ciba Pharmaceutical Products. Requests for printed copies of the program containing information regarding the speakers and on the Society as well as abstracts of the symposium papers may be sent to the Secretary, Miss *Bella Littman*, Warner Institute for Therapeutic Research, 113 West 18th Street, New York, N. Y.

The symposium opened with a brief address of welcome by the Chairman of the Society, Dr. *A. A. Benedetti-Pichler*.

The Flame Photometer

by *R. Bowling Barnes*, American Optical Company, Southbridge, Massachusetts.

The first simple flame photometer was developed to meet the demand for a rapid method for the determination of sodium which would require neither the use of an expensive instrument nor the services of highly trained personnel. The solution to be analyzed is supplied to an atomizer jet, through which it is sucked by a blast of compressed air which, together with the spray, is the fed to a gas burner. The intensity of the sodium flame is measured by means of a photoelectric spectrophotometer which may use filters, gratings or prisms for the isolation of the characteristic spectral range. A flame of rather low temperature was employed so as to avoid exitation of other elements. Obviously, flame temperature, gas pressure, air pressure, and rate of vaporization of the sample must be closely controlled. Under these conditions, the instrument indications were directly proportional to the sodium concentration in the range from one to ten parts per million. The use of graphs is necessary for higher concentrations, but satisfactory results are still obtained with ten thousand parts of sodium per million parts of solution. The effect of interfering cations and anions may be overcome by resorting either to calibration under like conditions, or to the use of internal reference standards.

The technique has been extended to include the determination of other alkali metals and alkaline earths. Determination of both potassium and sodium requires only a few minutes time, and an average precision of $\pm 0{,}015$ of the amount present may be attained in routine performance.

The two commercially available instruments were on exhibit and were demonstrated by representatives of the firms concerned: Beckman Instruments, National Technical Laboratories; and the Perkin-Elmer Company.

(*Sidney Genn.*)

Radioactivity in Micro Analysis

by *John J. Flagg*, General Electric Company, Knolls Atomic Power Laboratory, Schenectady, N. Y.

Radioactive elements for use as tracers in analytical work may be obtained from natural sources or they may be produced in several ways by nuclear bombardment. Methods for measuring radioactivity are now well standardized, and a variety of reliable commercial equipment is available. The following four methods of application permit the covering of a wide range of problems.

The electrodeposition method may be used for the determination of metallic elements present in extremely low concentrations. A negligible amount of highly radioactive isotope is added to the solution, and the deposition potential is then determined as that potential at which the electrode becomes radioactive. After correction for overvoltage, the concentration of the ion may be calculated from the electrode potential with the use of the *Nernst* equation. Various instruments, which allow simple control of the electrode potential are commercially available.

The adsorption method may be used to determine ions in concentrations down to 10^{-12} molar. After adding the radioactive isotope and determining the activity of the solution, an adsorbant is added. For the determination of barium, a ferric hydroxide precipitate was produced in the solution. Finally, the activity of the solution is again determined, and the concentration of the ion is derived from the adsorption isotherm. An accuracy of 5 parts per hundred of the determined ion may be obtained, but the presence of foreign substances greatly affect the adsorption phenomenon.

Under favorable circumstances, very small traces of impurity may be determined by the activation method. For the determination of manganese in thin aluminium sheet, the latter was exposed to the deuteron beam of a cyclotron. The time of activation and the induced radioactivity were measured. A short waiting period before the final measurement is required for the complete decay of the short lived aluminium isotope. The precision of the method may be improved by activating a standard sample simultaneously with the unknown and comparing the resulting activities. General application of the method is impossible. Some elements lack a suitable radioactive isotope, and in other instances the bulk of the material becomes radioactive as well as the trace to be determined. Finally, nuclear machines for activating the material are not yet generally available. The limiting proportions have been found very favorable for iridium in platinum (1 : 1000000000), manganese in aluminium (6 : 10000000), and gallium in iron (6 : 1000000).

The isotope dilution method is suited for the determination of milligram to semi-micro quantities of organic and inorganic substances. A small known quantity of radioactive material is added to the unknown containing a larger quantity of the same substance. After mixing, a portion of the substance is isolated in pure form. Its weight is determined, and its radioactivity measured. These data suffice for the calculation of the concentration of the substance in the unknown. This method has already found many applications.

M. Hanok, M. Robin.

Determination of Traces of Elements

by *Clement J. Rodden*, National Bureau of Standards, Washington, D. C.

The great importance of minute traces of elements has only recently been realized. Of course, they are of great concern in the performance of nuclear chain reactions. Traces in the amount of a few parts per million, however, may also affect the quality of the products of metallurgists and electroplaters. Small traces of lead affect the strength of Monel metal; the properties of steel are determined by small traces of boron; and trace elements determine the rate of the deterioration of rubber.

Spectroscopy, spectrophotometry, and polarography are generally useful. Fluorometry permits simple determination of as little as 10^{-9} to 10^{-10} gram of uranium. As a rule, however, chemical separations must precede the final estimation of the quantity. Separation of the traces and determination are combined into one operation in the "carrier-distillation" technique of spectrography; the sample is treated with some low boiling material like gallium, which is then vaporized in the arc at low temperature and takes the sought trace elements along. Mostly, however, the concentration of the trace elements must be performed in a separate operation, and for this purpose the following methods have been found suitable: electrolytic precipitation on a mercury electrode, "co-precipitation" with a "carrier-precipitate", and solvent extraction combined with the use of complexing reagents such as dithizone or cupferron. Low pressure gasometric methods are eminently suited for the determination of gaseous trace elements in metals.

M. Hanok, R. Steinman.

Instrumentation in Micro Analysis

by *Ralph H. Müller*, Washington Square College of Arts and Science, New York University.

Automatic recording by means of electronic devices is generally advocated for the study of all kinds of phenomena. Application for continuous measurement of refractive index and for the determination of melting points were discussed. A most interesting use is suggested in the performance of paper chromatographs. The chromatographic separation is carried out in a narrow vertical channel obtained by embossing the paper with a paraffin barrier. The mixture is applied to the lower part of the channel and allowed to diffuse upward. Solvent for elutriation is supplied to lower end of the channel by means of a capillary. The diffusion phenomenon may be studied by automatically recording the changes in transmittency (visible or ultraviolet) or in electrical conductivity. The kinetics as well as quantitative separation of microgram quantities can be followed with great speed and precision. Instrumental designs for the automatic weighing of individual drops emanating from conventional chromatographic columns are being studied. *M. Hanok.*

Methodology of Polarographic Analysis

by *James J. Lingane*, Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Mass.

The speaker gave a critical review of the fundamental principles of polarography and the techniques and common operations which are of importance in practical application. The limitations of the *Ilkovic* equation were thoroughly discussed. *Sybil Cyril.*

The Ultracentrifuge

by *E. G. Pickels*, Specialized Instruments Corporation, Belmont, California.

Ultracentrifuge rotors are now usually suspended from a flexible steel shaft so as to permit self-balancing. In the past, most ultracentrifuges have been air-driven, but the presently produced commercial model is electrically driven through a high-speed gear train. The operation is nearly completely automatic. Rotors of 21-cm diameter, spinning with 60000 revolutions per minute, give an average centrifugal force of 260000 times gravity. Analytical rotors with transparent cells and preparative rotors are interchangeable. The rotor temperature rises approximately one degree per hour, and for low temperature operation, the inner wall of the vacuum chamber may be refrigerated. *A. Mertwoy.*

Mikroanalytische Kurse.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität: Prof. Dr. *H. Lieb* im Verein mit Assistent Dr. Ing. *W. Schöniger*, „Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach Pregl". 2 bis 3mal jährlich nach Vereinbarung. Dauer 3 bis 4 Wochen.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien XIX, Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.